Jänecke's Bibliotheken, Reihe A

Bibliothek der gesamten Technik

45. Band

Harze

und

Harzindustrie

Von

Max Bottler

…ecke, Verlagsbuchhandlung, Hannover

Preis Mk. 4.[illegible]

Mr. S. S. Sadtler
April 1929

Bibliothek der gesamten Technik. ◦ 45. Band.

Harze und Harzindustrie.

Von

Professor Max Bottler
in Würzburg.

Mit 33 Abbildungen.

Hannover.
Dr Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.
1907.

Altenburg
Piererschc Hofbuchdruckerei
Stephan Geibel & Co.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die Zahl der als Balsame und Harze bezeichneten organischen Rohstoffe ist eine ziemlich bedeutende. Das vorliegende Werk befaßt sich ausschließlich mit den technisch benützten Balsamen und Harzen.

Die Harze (Balsame) gehören zu denjenigen Rohstoffen, welche bestimmte Erzeugnisse des Pflanzenreiches sind, wie die aus den Stämmen vieler Holzpflanzen heraussickernden flüssigen oder halbflüssig verbleibenden oder zu Gummiharzen und Harzen erstarrenden Substanzen. Nachdem letztere durch einfache Aufsammlung schon in jenen Zustand kommen, in welchem sie im Handel erscheinen, führen sie mit Recht den Namen „Sammelprodukte“. Den harzigen Rohstoffen zählt man auch jene Produkte des Pflanzenreiches bei, die durch mechanische Verletzungen von Pflanzen oder Pflanzenteilen gewonnen werden. In diese Kategorie gehören die meisten Balsame, viele Harze (z. B. das infolge künstlicher „Harzung“ erzeugte Harz der Fichten, Föhren und anderer Koniferen), viele Gummiharze (z. B. Gummigutt usw.) und andere.

Von jedem Harze wird in vorliegendem Werke zunächst die Abstammung angegeben, d. h. es wurde diejenige Pflanze ermittelt, welche den als Harz bezeichneten Rohstoff liefert; auch berücksichtigte man die geographische Herkunft des Harzes. Letzteres geschah in der Erwägung, daß es für jeden Interessenten, besonders

aber für den Technologen wichtig ist, die Bezugsquellen der Materialien, welche in der Industrie verarbeitet werden, kennen zu lernen.

Während bei den meisten Rohstoffen die morphologisch-botanische Untersuchung einen sehr wichtigen Behelf für deren Unterscheidung bildet, kommt sie bei den als strukturlos angesehenen Harzen nur selten in Betracht.

Immerhin dürfte aber zu erwähnen sein, daß in einzelnen Fällen auch die morphologisch-botanische und speziell die histologische Untersuchungsweise für die Harze, z. B. behufs Ermittelung der Abstammung, von Bedeutung sein kann. Die Abstammung der für die Industrie so wichtigen, in Ostafrika ausgegrabenen Kopale war lange Zeit unbekannt. Manche Ähnlichkeiten zwischen den gegrabenen Kopalen und gewissen, von gegenwärtig noch lebenden Stämmen ausgeschiedenen Harzen führten zur Aufstellung von Hypothesen hinsichtlich der botanischen Herkunft dieser Kopale. Da gelang es dem englischen Botaniker Kirk, in den gegrabenen Kopalen Blätter und Stengel, ja sogar Blüten von Trachylobium mossambicense, einem in Ostafrika wachsenden Baume, aufzufinden und so den Beweis zu erbringen, daß die genannten fossilen Harze, wie man schon vermutet hatte, tatsächlich von obigem Gewächse abstammen.

Die Gewinnungsweise der Harze wurde mit besonderer Sorgfalt bearbeitet. Aus der Art der Abscheidung der Harze u. dgl. lassen sich mitunter manche ihrer Eigenschaften erklären. Man würde sich z. B. die große Veränderlichkeit bezüglich des Gehaltes an Terpentinöl bei den im Handel vorkommenden Terpentinen angesichts der Tatsache, daß alle aus den Pflanzen frisch heraussickernden Terpentine immer sehr reich an flüchtigem Öl sind, nicht erklären können, wenn nicht bekannt wäre, daß einerseits in manchen Gegenden höchst unvollkommene Verfahren zur Gewinnung von Terpentinen gehandhabt werden, wodurch eine erhebliche Menge

Terpentinöl verloren geht, anderseits aber auch einige käufliche Terpentine künstlich eines Teiles ihres flüchtigen Öles beraubt werden[1]).

Die Eigenschaften der Balsame und Harze suchte man mit tunlichster Rücksichtnahme auf ihre Verwendung darzulegen.

Nachdem die Harze (mit Ausnahme der Balsame) feste, strukturlose Rohstoffe sind, können sie auch vielfach nach dem Vorbilde der Mineralbeschreibung charakterisiert werden. Man berücksichtigte deshalb von den Eigenschaften nicht nur die Farbe, die Dichte (spezifisches Gewicht) usw., sondern auch die Härte, die Art des Bruches u. dgl.

Bezüglich des Geruches und Geschmackes der Harze ist zu erwähnen, daß viele derselben einen eigentümlichen Geruch und Geschmack besitzen; im allgemeinen erhält man durch letzteren einen etwas sichereren Aufschluß, da geruchlose Harze leicht aus der Umgebung Gerüche annehmen und zu Täuschungen Veranlassung geben können.

Die Oberfläche mancher Harze zeigt bei der Betrachtung mit dem unbewaffneten Auge eine charakteristische Struktur. Andere Harze lassen bei mikroskopischer Untersuchung eine eigentümliche Struktur ihrer natürlichen Oberfläche erkennen, die stets verschieden ist von jener Struktur, welche die Bruchfläche derselben Harze darbietet. Die Oberflächenbeschaffenheit der Harze kann man mit Vorteil zur Charakterisierung benützen.

Bei mikroskopischer Betrachtung läßt sich erkennen, daß manche Harze aus mikroskopisch wahrnehmbaren verschiedenartigen Körperchen zusammengesetzt sind; so besteht z. B. Gummigutt aus einer homogenen gummiartigen Grundmasse, in welche ungemein viele und äußerst kleine Harzkügelchen eingestreut sind.

---

[1]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Die Harze zeigen nicht selten Strukturverhältnisse, welche mit ihrer Entstehung im Zusammenhange stehen; sie führen auch organisierte Einschlüsse (besonders Rinden- und Holzteilchen), die von den Organen jener Pflanzen herrühren, von welchen sie abstammen. In fossilen Harzen, z. B. Bernstein, findet man nicht selten Insekten und Pflanzenteile eingeschlossen; letztere kommen auch im gegrabenen Kopale vor, worauf schon oben hingewiesen wurde.

Für die Charakteristik der Harze ist deren Löslichkeit in den verschiedenen zur Lösung benützten Flüssigkeiten sehr gut verwertbar.

Nachdem in neuerer Zeit verschiedene früher nicht benützte Lösungsmittel für Harze aufgefunden wurden, fanden auch diese entsprechende Berücksichtigung.

Die chemische Zusammensetzung der Harze und Balsame ist nach den neuesten Untersuchungsergebnissen angegeben worden. Das Verhalten der Harze bei chemischer Einwirkung wurde nach Tunlichkeit berücksichtigt. Bei den meisten Produkten gab man auch deren allenfallsige Verfälschungen an. Von den vielen Methoden, welche zur Ermittlung der Verfälschungen und Beimengungen dienen, wurden nur die einfacheren und wichtigsten erwähnt. Bei den meisten Lackharzen findet man eine Angabe der Verseifungs- und Säurezahlen.

Es wurde schon oben erwähnt, daß man bei der Aufzählung der Eigenschaften der Balsame und Harze deren spätere Verwendung besonders berücksichtigte. Letztere selbst ist für jedes einzelne Produkt (Balsam oder Harz) unter „Verwertung in der Industrie“ angegeben worden. Man mußte sich darauf beschränken, bei jedem Objekte die Zwecke, zu welchen es in der Industrie und Technik dient, anzuführen. Eingehend wird die Verwendung der Terpentine, des gemeinen Harzes und des Kolophoniums in der Industrie im dritten Abschnitt „Harzindustrie“ behandelt.

Bezüglich der in letzterem Abschnitte vorgeführten Abbildungen von Harzdestillierapparaten u. dgl. ist zu erwähnen, daß dieselben zum Teil dem Werke „E. Rabaté, L'Industrie des Resines“ entnommen, zum Teil von Fabriken[1]) zur Verfügung gestellt wurden.

Über die Destillation des Harzes und die Raffinierung der Harzöle liegen nur wenige Veröffentlichungen vor. Um einen Überblick über die in der Harzindustrie gemachten Fortschritte zu gewinnen, sah man sich veranlaßt, auch ältere Einrichtungen zu berücksichtigen.

Wenn sich auch die vorliegende Arbeit zum weitaus überwiegenden Teile auf eigene Erfahrungen, Forschungen und praktische Versuche stützt, so soll hier doch auf diejenige Literatur hingewiesen werden, welche dem Verfasser in manchen Fällen gute Dienste leistete.

In letzterer Hinsicht sind zu nennen: „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches,“ I. Bd., von J. Wiesner; Muspratts „Theoret., prakt. und analytische Chemie“; „L'Industrie des Resines“ par E. Rabaté; „Die Harzindustrie“, Heft I u. II, von A. Künkler; „Das Harz der Nadelhölzer“, von H. Mayr; „Die Destillation der Harze“, von V. Schweizer; „Die Harzprodukte“, von L. E. Andés; von Fachzeitschriften: „Chemiker-Ztg.“; „Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie“; „Pharm. Centralhalle“; „Archiv für Pharm.“; „Chem. Zeitschrift“; „Zeitschrift für analyt. Chemie“; „Farben-Ztg.“; „Seifensieder-Ztg.“.

Schließlich dürfte noch zu erwähnen sein, daß denjenigen Balsamen und Harzen, welche in der Industrie und Technik eine hervorragende Rolle spielen, wie z. B. Terpentin, Schellack, gemeines Harz, Kopal usw., ein größerer Raum zugewiesen wurde.

Der Verfasser.

---

[1]) H. Hirzel, Maschinenfabrik in Leipzig-Plagwitz.

Erster Abschnitt.

Balsame und Harze.

I. Begriff, Vorkommen, Bildung und Entstehung der Balsame und Harze.

Unter Balsamen versteht man meist sirupdicke Flüssigkeiten, welche fast immer einen eigentümlichen Geruch und sehr häufig einen scharfen Geschmack besitzen. Das spezifische Gewicht der Balsame ist verschieden.

Die Balsame sind sehr reich an ätherischen Ölen; durch letztere werden die in ihnen enthaltenen harzigen Bestandteile entweder ganz oder doch zum größeren Anteile in Lösung gehalten, und die Balsame zeigen dann Sirup- oder Honigkonsistenz. Manche Balsame enthalten aber wenig Harz, und diese bestehen dann größtenteils aus flüssiger, den Harzen nahestehender Masse.

Durch Verdunstung oder Sauerstoffaufnahme werden die Balsame meistens an der Luft fest.

Die Balsame lassen sich entzünden und brennen mit leuchtender Flamme; es verbleibt hierbei eine schwer verbrennliche Kohle.

Unter Harzen versteht man alle natürlich vorkommenden, den Gummiarten im Aussehen ähnlichen, halbfesten oder festen und in diesem Falle spröden, an

Kohlenstoff reichen und an Sauerstoff armen, jedoch stickstofffreien Körper, welche mit rußender Flamme brennen.

Sämtliche Harze stellen mehr oder minder komplizierte Stoffgemenge dar, die in Wasser unlöslich, aber in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff meistens löslich sind.

Die Balsame kommen in vielen Pflanzen vor, welche verschiedenen Familien angehören. Die Organe, in denen sich die Balsame bilden und ansammeln, bezeichnet man als Balsamdrüsen und Balsambehälter. Die Balsamdrüsen findet man durch die ganze Pflanze zerstreut, namentlich in der Nähe der Oberfläche. Wenn die Drüsen eine verhältnismäßig große Ausdehnung in der Länge erreichen, so werden sie Balsamgänge genannt. Letztere durchziehen manche Pflanzen in verschiedener, oft bedeutender Länge, und sie besitzen mitunter auch eine so erhebliche Weite, daß sie wie förmliche Kanäle erscheinen. Wenn sich Balsam in den Drüsen an der Oberfläche in größerer Menge ansammelt, so wird hierdurch die Oberhaut der Rinde stark aufgetrieben, und es entstehen die Balsambeulen. Aus den Balsambehältern tritt der Balsam entweder freiwillig oder infolge Öffnens derselben aus.

Die Harze entstehen auf verschiedene Weise. Wenn die Balsame aus ihren Behältern austreten, so erhärten sie nach und nach an der Luft, und es bilden sich Harze. In manchen Pflanzen geht die Bildung des Harzes aus Balsam auch im Pflanzenkörper selbst vor sich. Nachdem in vielen Pflanzen die Harze so abgelagert sind, daß eine direkte Entstehung derselben und nicht eine Bildung durch einfaches Festwerden von vorhanden gewesenen Balsamen anzunehmen ist, so kam man zu dem Schlusse, diese Harze als Produkte zu betrachten, welche aus Zellulose und Stärkemehl, und zwar durch Vermittlung eines oder mehrerer Zwischenglieder, als

deren eines oder einziges der Gerbstoff nachgewiesen wurde, hervorgegangen sind. Übrigens ist man über die Vorgänge, denen die in den Pflanzen vorkommenden Harze, ätherischen Öle und Schleime ihre Entstehung verdanken, noch nicht genügend unterrichtet. Jedoch weiß man bestimmt, daß die Harze als Produkte einer sogenannten rückschreitenden Stoffverwandlung anzusehen sind. Die Harze sind Auswurfstoffe (Sekrete) des pflanzlichen Organismus.

Bezüglich der Bildung der Harze aus den ätherischen Ölen wurden Gesetze aufgestellt, die sich aber nicht hinreichend begründen lassen. Man nimmt an, daß die Harze infolge einfacher Oxydation des ätherischen Öles entstehen, wobei aus diesem Wasserstoff als Wasser aus- und eine gleichwertige Menge Sauerstoff eintritt. Solche Harze nennt Heldt Verwesungsprodukte. Letztere können noch Wasser aufnehmen, und die so entstehenden Harze sind in Weingeist und Äther löslich. Das Verwesungsprodukt kann aber auch mehr Sauerstoff aufnehmen; die meisten hierher gehörenden Harze verbinden sich mit Basen ohne Wasserausscheidung, wie es scheint, um so besser, je mehr Sauerstoff aufgenommen ist, und zugleich damit steigt ihre Löslichkeit in Weingeist. Die nach dem zuletzt angeführten Gesetze gebildeten Oxydationsprodukte nehmen noch Wasser auf; diese Harze verbinden sich mit Basen ebenfalls ohne Wasserausscheidung; endlich, das ätherische Öl nimmt nur Wasser in seiner Zusammensetzung auf. Wie schon oben erwähnt wurde, geht die Bildung der Harze aus Stärkemehl und Zellulose unter Vermittlung von Zwischengliedern (Gerbstoff) vor sich.

Man nimmt jetzt auf Grund der diesbezüglichen Untersuchungen an, daß die Harze entweder aus ätherischen Ölen und Terpenen oder durch Verwandlung von Gerbstoffen gebildet werden. In letzterem Falle entstehen harzähnliche, amorphe Zersetzungsprodukte.

Die Bildung von harzartigen Körpern, welche mit den kolophonartigen Harzen teilweise übereinstimmen, aus Terpenen ($C_{10}H_{16}$) wurde von Barth nachgewiesen. Terpenhaltige ätherische Öle absorbieren leicht den Sauerstoff der Luft, und deshalb können aus Terpentinöl, Wacholderöl u. a. infolge einer Oxydation kolophonähnliche Harze entstehen. Man ist aber auch berechtigt, anzunehmen, daß verschiedene sogenannte Terpenharze, wie Sandarak, Mastix, Elemiharz u. a., in den Pflanzen aus ätherischen Ölen (Terpenen) hervorgegangen sind. Bei einigen Harzen wurde beobachtet, daß sie zu den Gerbstoffsubstanzen in engen Beziehungen stehen; bezüglich des Benzoeharzes und anderer gerbstoffartige Körper enthaltender Harze dürfte anzunehmen sein, daß sie aus in den Pflanzen vorhandenen Tanninsubstanzen gebildet wurden.

II. Zusammensetzung der Balsame und Harze.

Die Balsame und Harze sind keine einfachen, sondern gemischte Verbindungen. Von den wichtigeren chemischen Bestandteilen, welche in den Balsamen und Harzen vorkommen, sind erwähnenswert:

a) Harzester, auch Resine genannt, oder deren Spaltlinge;

b) Resene, sehr widerstandsfähige Körper;

c) aromatische Säuren, wie Benzoësäure, Zimmtsäure usw., sowie die eigenartigen Harz- oder Resinolsäuren, wie Abietinsäure, Sandarakolsäure, Kopaivasäure usw.;

d) ätherische Öle.

Außerdem finden sich in den natürlichen Harzen noch Gummiarten und die gewöhnlichen Bestandteile der pflanzlichen Gewebe, nämlich Zellulose, Gerbstoff, huminartige Substanzen usw. vor.

Die sogenannten Gummiharze, wie Galbanumharz (Mutterharz), Ammoniakgummi u. dgl., unterscheiden sich von den gewöhnlichen Harzen nur durch ihren Gehalt an Gummi.

Nur sehr wenige Harze enthalten Vertreter der oben unter a) bis c) angeführten drei Gruppen; die Mehrzahl sind entweder Esterharze oder Resinolsäureharze oder Resenharze.

Wenn die Harze einen Geruch besitzen, so wird derselbe durch das Vorhandensein von ätherischen Ölen oder Aldehyden oder von meist sehr geringen Mengen von flüssigen Estern bedingt.

In den Harzen kommen flüssige und feste Ester vor. Die Verseifung der von den flüssigen Estern befreiten Harze geht sehr schwer vor sich und erfordert längere Zeit. Durch Verseifung der Ester erhielt Tschirch die sogenannten „Harzalkohole" und meist der aromatischen Reihe angehörende „Säuren", wie Benzoësäure, Zimmtsäure und deren Oxysäuren.

Die zu den aromatischen Verbindungen gehörenden Harzalkohole zerfallen in zwei Gruppen: a) Resinole, welche farblos sind und keine Gerbstoffreaktion geben, und b) Resinotannole, die gefärbt sind und Gerbstoffreaktion zeigen. Von den zur Gruppe der Resinole gehörenden Harzalkoholen seien hier beispielsweise erwähnt: Benzoresinol, $C_{16}H_{25}O \cdot OH$, das bei der Verseifung des in der Sumatrabenzoë enthaltenen Zimmtsäurebenzoresinolesters, $C_6H_5CH = CHCOOC_{16}H_{25}O$, sowie des in der Siambenzoë enthaltenen Benzoësäurebenzoresinolesters, $C_6H_5COOC_{16}H_{25}O$, entsteht; ferner Storesinol (α und β), $C_{36}H_{58}O_3$, welches sich bei der Verseifung des im Storax enthaltenen Zimmtsäurestoresinolesters bildet.

Als Beispiel eines Resinotannols soll hier das bei der Verseifung des im Drachenblut enthaltenen Benzoësäuredrakoresinotannolesters, $C_6H_5COO \cdot C_8H_9O$, entstehende Drakoresinotannol, $C_8H_9O \cdot OH$, angeführt werden.

Neben den oben erwähnten Resinolen (Benzoresinol) bilden sich bei der Verseifung des Zimmtsäurebenzoresinolesters Zimmtsäure und des Benzoësäurebenzoresinolesters Benzoësäure; Zimmt- und Benzoësäure gehören zur aromatischen Reihe.

Alle Resinotannole enthalten nur eine Hydroxylgruppe (OH) im Molekül und geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroprodukte. Manche Resinotannole werden durch Salpetersäure nur oxydiert.

Die Harzester — auch Resine genannt —, wie z. B. Benzoresin, bestehend aus Zimmtsäureresinotannol- bzw. Benzoësäuresiaresinotannolester, sind hervorgegangen aus den oben erwähnten Harzalkoholen und aromatischen Säuren.

Nach den Untersuchungen von Tschirch geben die Harzalkohole mit aromatischen Säuren harzartige Ester (bzw. Äther), welche ihrem Verhalten nach mit den in den natürlichen Harzen vorkommenden identisch sind. Siambenzoëharz ist z. B. zusammengesetzt aus den Benzoësäureestern des Benzoresinols und Siaresinotannols; Sumatrabenzoëharz besteht größtenteils aus den Zimmtsäureestern des Resinotannols und Benzoresinols (s. oben).

Durch die Versuche von Tschirch wurde erwiesen, daß Ester von Harzalkoholen die Hauptbestandteile vieler Harze ausmachen, und zwar sind die Resinolester das zuerst Entstandene.

Die in den Harzen vorkommenden freien Säuren und freien Alkohole der Resine sind höchstwahrscheinlich durch Spaltung der Ester gebildet worden.

Eine Reihe von Harzen besteht größtenteils aus Resinolsäuren oder freien Harzsäuren. Letztere sind zumeist Oxysäuren, d. h. sie enthalten Hydroxyl (OH) und Carboxyl (COOH). Im Sandarak finden sich Sandarakolsäure, $C_{43} H_{61} O_3$ **(OH)** (OCH_3) **COOH**, und Callitrolsäure, $C_{64} H_{82} O_5$ **(OH) COOH**, in Sansibarkopal Trachylolsäure und Isotrachylolsäure, $C_{54} H_{85} O_3$ **(OH) (COOH)**$_2$, im

Kolophonium Abietinsäure, $C_{20} H_{30} O_2$, (nach Mach $C_{19} H_{28} O_2$), usw. Auf einige dieser Harzsäuren wirkt Salpetersäure nitrierend und oxydierend ein. Die im Guajakharz enthaltene Guajakharzsäure, $C_{18} H_{18} (OCH_3)_2 (OH)_2$, sowie die Guajakonsäure, $C_{20} H_{22} O_3 (OH_2)$, gehören nicht zu den Harzsäuren.

In einigen Harzen kommen, wie man schon oben erwähnte, sehr widerstandsfähige Substanzen vor, die wahrscheinlich auch zur aromatischen Reihe gehören. Von Tschirch wurden diese Körper, welche sich gegen die Mehrzahl der Reagentien resistent verhalten und auch alle in Kalilauge unlöslich sind, als Resene bezeichnet. Von Resenen hat man neben anderen aus Harzen isoliert: α-Kopalresen $C_{41} H_{68} O_4$ und β-Kopalresen $C_{25} H_{38} O_4$ (Sansibarkopal), α-Dammarresen $C_{33} H_{52} O_3$ und β-Dammarresen $C_{31} H_{52} O$ (Dammar). Dammarharz ist z. B. zusammengesetzt aus Dammarolsäure, α- und β-Dammarresen, Bitterstoff und ätherischem Öl; Sansibarkopal aus Trachylol- und Isotrachylolsäure, α- und β-Kopalresen, Bitterstoff und ätherischem Öl usw. Die vollständige Zusammensetzung der Balsame und Harze wird später bei der Beschreibung der einzelnen Balsame und Harze angegeben werden.

III. Einteilung der Balsame und Harze.

Man kann drei gut gekennzeichnete Harzgruppen unterscheiden:

1. Gewöhnliche Harze; 2. Gummiharze; 3. Balsame.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich die Harze, Gummiharze und Balsame in zwei Gruppen einteilen:

1. Harze, welche zumeist Ester der aromatischen Säuren sind und entweder freie Säuren enthalten oder nicht;
2. Harze, welche keine Ester enthalten, sondern größtenteils nur aus freien Harzsäuren gebildet werden.

Wie schon oben (Kapitel II, über die Zusammensetzung der Harze) erwähnt wurde, bestehen z. B. Kopal, Dammar, Sandarak usw. größtenteils aus freien Harzsäuren oder Resinolsäuren; sie gehören mithin in die 2. Gruppe; Guajakharz kann man auch dieser Gruppe zuteilen, obwohl es nicht aus eigentlichen Resinolsäuren besteht. Benzoë (Sumatra- und Siambenzoe), Drachenblut, Ammoniakum, Perubalsam usw. gehören in die 1. Gruppe.

Stocklack kann nur dann in die 1. Gruppe eingereiht werden, wenn man sich daran erinnert, daß die in ihm enthaltene Aleuritinsäure, $C_{12} H_{20} O_2 \cdot COOH$, eine Fettsäure ist. Es wurde deshalb oben — bei der 1. Gruppe der Harze — das Wörtchen „zumeist“ eingefügt.

Wiesner teilt die technisch verwendeten Harze und Balsame in folgender Weise ein:

a) Gummiharze; b) Balsame und Harze, welche weder Zimmt- noch Benzoësäure führen und diese beiden Körper auch nicht durch Zersetzung liefern; c) Balsame und Harze, welche Zimmt- und Benzoësäure führen oder durch Zersetzung liefern.

Zu den Gummiharzen gehören: 1. Gummigutt, 2. Asa foetida (Stinkasant), 3. Galbanum, 4. Ammoniakgummi. Frei von Zimmt- und Benzoësäure (oben b) sind: 5. Terpene, 6. gemeines Harz, 7. Mekkabalsam, 8. Kopaivabalsam, 9. Gurjunbalsam, 10. Elemi, 11. Mastix, 12. Sandarak, 13. Dammar, 14. Kopal, 15. Guajakharz, 16. Gummilack; als Anhang folgt nach Kopal „japanischer Lack“. Zimmt- und Benzoësäure enthalten (oben c): 17. Perubalsam, 18. Tolubalsam, 19. Storax, 20. Benzoë, 21. Drachenblut, 22. Xanthorrhöaharze.

Das System der Sekrete von A. Tschirch ist auf chemischer Grundlage aufgebaut.

Tschirch unterscheidet demnach Resinotannol- oder Tannolharze, Resenharze, Resinolsäureharze, Resinol-

harze, Aliphatoresine (Fettharze), Chromoresine (Farbharze), Enzymoresine usw.

Die Resinotannol- oder Tannolharze (Resinharze) enthalten die Tannolresine der Benzoësäure- oder Zimmtsäuregruppe, seltener Resinolresine (an Stelle der Tannolresine); die Resenharze enthalten Resene, die Resinolsäureharze vorwiegend Harzsäuren usw. Als weiteres Einteilungsprinzip benutzte Tschirch die botanische Zugehörigkeit.

Zu den Resinotannolharzen zählt er z. B. die Umbelliferenharze, zu den Resenharzen die Dipterocarpeenharze, zu den Resinolsäureharzen die Koniferenharze und Caesalpinioideenharze.

Für vorliegendes Werk stellte man aus praktischen Gründen nachstehende Einteilung auf:

I. Abteilung: Balsame.
II. Abteilung: Harze.

Die Harze wurden in drei Gruppen eingeteilt:

Die 1. Gruppe (A) umfaßt die gewöhnlichen Harze; die 2. Gruppe (B) die Gummiharze; die 3. Gruppe (C) die fossilen Harze.

Zur I. Abteilung „Balsame“ gehören folgende technisch verwendete Balsame: Kopaivabalsam, Gurjunbalsam, Mekkabalsam (Opobalsam), Perubalsam, Tolubalsam, Storax und die Terpentine.

In die 1. Gruppe (A) der II. Abteilung wurden eingereiht: Gemeines Harz (Fichtenharz, Kolophonium), Benzoëharz (Siam- und Sumatrabenzoë), alle Kopalsorten (Sansibar-, Manila-, Kauriekopal und die westafrikanischen Kopale), Dammarharz, Drachenblut, die Elemiharze, Guajakharz, Mastix, Sandarak, Gummilack, die Xanthorrhöaharze (gelbes und rotes Acaroidharz), japanischer Lack.

Zur 2. Gruppe (B) gehören: Gummigutt, Ammoniakgummi, Asa foetida (Asant) und Galbanum (Mutterharz).

Ein fossiles (3. Gruppe [C]) Harz ist der Bernstein; auch der gegrabene Kopal kann zu den rezent-fossilen Harzen gerechnet werden.

IV. Eigenschaften der Balsame und Harze.

Die Balsame kommen als sirup- oder honigdicke Flüssigkeiten vor. Die zu den Balsamen gehörenden Terpentine sind teils dünn-, teils dickflüssig. Die Konsistenz der Terpentine ist durch den Gehalt an Terpentinöl, das in allen Terpentinen enthalten ist, bedingt. Die dickflüssigen Terpentinsorten sind oft so reichlich mit Abietinsäurekristallen durchsetzt, daß sie körnig erscheinen.

Die Farbe der Balsame ist eine verschiedene; meist gelblich, bräunlich (z. B. Terpentine). Kopaivabalsam (dünnflüssig) und Kanadabalsam sind in frischem Zustande farblos, älter geworden nehmen sie eine gelbliche oder dunklere Färbung an. Die anderen Balsame sind meist gelb (blaßgelb bis dunkelgelb), braunrötlich, bräunlich und braunschwarz; ihrer Konsistenz nach sind sie auch (wie die Terpentine) dünn- oder dickflüssig.

Die Balsame haben verschiedenes spezifisches Gewicht; sie besitzen meist einen eigentümlichen Geruch, und ihr Geschmack ist gewöhnlich scharf.

Die Harze sind ihrer Form nach sehr verschieden. Sie kommen in tropfenförmigen, stalaktitischen oder knollenförmigen Gestalten vor; manche bilden dünne, schwach gewölbte Platten, andere Zylinder oder Bruchstücke von solchen.

Wichtig ist für viele Harze die Beschaffenheit der Oberfläche. Letztere behielt entweder ihre ursprüngliche Beschaffenheit bei, oder sie wurde im Laufe der Zeit verändert. Infolge regelmäßiger Zusammenziehung können sich z. B. oberflächlich Sprünge und dadurch Facetten bilden, welche allmählich verwittern, wodurch die Ober-

fläche in eigentümlicher Weise uneben wird. Besonders bemerkenswert erscheint die als „Gänsehaut" bezeichnete regelmäßige Facettierung der Oberfläche, welche z. B. bei Sansibarkopal deutlich wahrzunehmen ist.

Die Farbe der Harze ist sehr verschieden; manche Harze sind farblos. Die meisten Harze zeigen eine Färbung, welche zwischen Gelb und Braun liegt. Für einige Harze ist die Farbe charakteristisch, z. B. für Drachenblut, das eine rote, und für Gummigutt, welches eine gelbe, ins Leberbraune gehende Farbe besitzt. Eine grüne oder grünliche Färbung kommt bei den Harzen selten vor. Südamerikanischer Kopal weist z. B. eine bouteillengrüne Farbe auf; auch Mastix ist manchmal grünlich gefärbt. Die Farbe der Harze kann auch infolge der Bearbeitung modifiziert sein.

Hinsichtlich der Durchsichtigkeit zeigen die Harze ein verschiedenes Verhalten. Eine Reihe von Harzen erscheint im reinen Zustande durchsichtig wie Glas, z. B. einige Kopalsorten; meist sind aber die Harze für das freie Auge nur durchscheinend. Nicht selten kommen die Harze durch Wasser oder Luft getrübt vor. Es finden sich in diesem Falle in den Harzen sehr kleine kugelige Hohlräume vor, welche mit Flüssigkeiten oder mit Luft gefüllt sind. Manche Harze sind ganz undurchsichtig. Zu den letzteren gehört z. B. das Drachenblut.

Die Harze zeigen meist Glasglanz; manche sind fett- und wachsglänzend. Die sogenannten Mandeln des Benzoëharzes sind z. B. wachsglänzend. Bei einigen Harzen, z. B. Elemi, läßt sich gar kein Glanz wahrnehmen.

Der Bruch ist bei vielen, meist härteren Harzen oft muschelig (Kopale, Mastix, Sandarak) und mehr oder weniger glänzend. Bei manchen Harzen kommt ebener (Siambenzoë), körniger (Drachenblut), erdiger (Drachenblut, mindere Sorte), splitteriger (rotes Acaroidharz) Bruch vor.

Die meisten Harze sind spröde; manche sind geschmeidig und einige milde. Um den Grad der Sprödig-

keit zu ermitteln, wird die Oberfläche des zu prüfenden Harzstückes mit einer Nadel geritzt. Es zeigen dann die am wenigsten spröden Harze glatt erscheinende und die sprödesten splitterige Strichlinien.

Die Härte ist für gewisse Harze, z. B. Kopale, ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Meist liegt die Härte der Harze zwischen der Härte des Gipses und der des Steinsalzes. Mit Ausnahme des südamerikanischen Kopales ritzen alle Kopale den kristallisierten Gips. Von Kalkspat (Härtegrad 3) werden sämtliche Kopalsorten geritzt. Bernstein ist noch etwas härter als Sansibarkopal; letzterer ist der härteste von allen Kopalen.

Die Dichte der Balsame und Harze ist im allgemeinen nur wenig verschieden von der Dichte des Wassers. Die Gummiharze haben aber immer eine größere Dichte, z. B. Gummigutt nahezu 1,2 und Asant 1,3. Für die Unterscheidung der Kopale ist die Dichte ein wichtiges Kennzeichen.

Beim Erwärmen schmelzen die Harze, oft unter Entweichen von Wasser. Fast immer tritt beim Schmelzen ein eigentümlicher Geruch auf, teils hervorgerufen durch noch vorhandenes, sich verflüchtendes ätherisches Öl, teils herrührend von flüchtigen Zersetzungsprodukten, welche bei höherer Temperatur entstehen. Die Schmelzpunkte der Harze sind sehr verschieden; so erweicht z. B. Dammar bei 75 ° C; Siambenzoë schmilzt bei 75 ° C, brasilianischer Kopal bei 95 ° C, Mastix bei 100 ° C, gelber Manilakopal bei 135 ° C; die härtesten Kopale (Sansibar- und Lindikopal) schmelzen vollkommen erst bei Temperaturen von 344 ° C bis 360 ° C. Beim Schmelzen färben sich die Harze immer dunkler; der Rückstand bläht sich mehr und mehr auf, und schließlich bleibt eine sehr poröse, an der Luft schwer verbrennliche Kohle und wenig Asche zurück.

In vielen Harzen finden sich organische Einschlüsse vor, welche teils aus Rinden- und Holzstückchen (von

der Stammpflanze herrührend) bestehen, teils aber auch pflanzliche Gewebe sind, die entweder mit der Bildung der Harze im Zusammenhange stehen oder immer mit letzteren vorkommen. Diese organisierten Reste liefern einerseits wichtige Anhaltspunkte für die Ableitung von einer bestimmten Stammpflanze, anderseits sind sie aber auch deshalb von Wert, weil sie dazu dienen können, Aufklärung über die Entstehungsweise der Harze zu verschaffen.

1. Löslichkeitsverhältnisse der Harze.

In Wasser sind die Harze nicht löslich; viele geben jedoch, besonders beim Erwärmen, in ihnen vorhandene lösliche Substanzen, z. B. Benzoësäure, Bernsteinsäure usw., an das Wasser ab.

Das Verhalten der einzelnen Harze und deren harzigen Bestandteile gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln, wie Weingeist (Alkohol, 96 prozentiger und absoluter), Äther (wasserfrei), Amylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl usw., wozu in neuerer Zeit noch Tetrachlorkohlenstoff, die Chlorhydrine und Chlorbenzole kommen, ist ein sehr verschiedenes. In Bezug auf die Charakterisierung und Unterscheidung der natürlichen Harze liefert das Verhalten der letzteren zu den Lösungsmitteln in vielen Fällen schätzbare Anhaltspunkte. Erwähnenswert erscheint auch das Verhalten der Harze gegen wässerige Chloralhydratlösungen. Mittels einer 60 prozentigen Lösung von Chloralhydrat lassen sich Gummiharze — und zwar nicht nur deren Harz, sondern auch deren Gummi — auflösen. Vorher waren nur solche Lösungsmittel für diese Harze bekannt, mit denen man Harz lösen konnte, während Gummi ungelöst blieb, oder es war Gummi löslich und Harz blieb ungelöst. Von den gewöhnlichen Harzen lösen sich einige, wie Kolophonium und sämtliche rezenten Koniferenharze, in Chloralhydratlösung vollständig auf, einige,

z. B. Dammar, quellen in dieser Lösung nur auf, einige bleiben ganz unverändert (Bernstein, Sansibarkopal).

2. Verhalten der Harze bei chemischer Einwirkung.

Von chemischen Substanzen wirkt besonders schmelzendes Ätzkali oder Ätznatron sehr energisch auf die Harze ein. Die Produkte, welche bei der Zersetzung der Harze infolge des Verschmelzens derselben mit Ätzalkalien entstehen, sind bei verschiedenen Harzen wesentlich dieselben. Es bilden sich neben einigen seltener auftretenden immer Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure, Phloroglucin und Resorcin in erheblichen Mengen.

In konzentrierter Schwefelsäure sind viele Harze in der Kälte ohne Zersetzung löslich, und sie werden aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser ohne Veränderung gefällt. Manche Harze entwickeln bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure. Läßt man die Schwefelsäure in der Wärme auf Harze einwirken, so werden alle letzteren unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, und es bilden sich kohlige, verschiedene Zersetzungsprodukte enthaltende Massen. Infolge der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure tritt bei den meisten Harzen unter Entwicklung von Stickoxyd und Bildung verschiedener Verbindungen eine Zersetzung ein. Es entstehen bei letzterer leicht Nitroprodukte, wie Pikrinsäure, Styphninsäure usw., oder es tritt Oxydation ein, wobei sich z. B. Kamphersäure, Kamphoronsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure usw. bilden. Konzentrierte Salzsäure und Essigsäure lösen viele Harze in geringer Menge unverändert. Sehr energisch reduzierend wirkt, namentlich bei höherer Temperatur, der Zinkstaub auf Harze ein.

Charakteristisch für die sogenannten Terpenharze dürfte sein, daß sie bei der Zinkstaubdestillation infolge

stattfindender Reduktion Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe (Naphtalin, Methyl- und Äthylnaphtalin) liefern.

Bei der trockenen Destillation können Harze in Produkte (Kohlenwasserstoffe) von ähnlicher Zusammensetzung zerfallen, wie diejenigen sind, aus welchen sie hervorgingen. Mit Metalloxyden gehen die Harze eigentümliche Verbindungen ein, welche den Namen „Resinate" führen. Die harzsauren Alkalien oder Alkaliresinate sind in Wasser löslich und schäumen stark; die Verbindungen der Harzsäuren mit alkalischen Erden lösen sich schwer in Wasser auf, und die Verbindungen mit den Erden und den Oxyden der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen Seifen bezeichnet man die Alkaliresinate als „Harzseifen". Letztere unterscheiden sich aber von den gewöhnlichen Seifen dadurch, daß ihre Lösungen beim Konzentrieren keinen Seifenleim geben und durch Kochsalz keine Seife ausscheiden. Alle Verbindungen der Harze mit Alkalien, alkalischen Erden usw. können durch Zusatz von Säuren (z. B. Salzsäure) zersetzt werden.

V. Darstellung und Gewinnung der Balsame und Harze.

Im allgemeinen ist die Darstellung und Gewinnung der Balsame und Harze eine einfache. Wenn die Balsame nicht freiwillig aus den betreffenden Pflanzenteilen ausfließen, so werden die Behälter geöffnet. Es geschieht dies, indem man die Harzbeulen ansticht, Einschnitte in Zweige, Blütenstiele u. dgl. vornimmt, die Stämme bis zum Kernholz anhaut, auch anbohrt und anschneidet. Der Ausfluß wird oft dadurch beschleunigt, daß man in der Nähe der Wundstelle ein Feuer anmacht. Bei der Gewinnung des Perubalsams wird ein eigentümliches Verfahren (Klopfen der Rinde und Ablösen derselben, Aufsaugen des aus dem entblößten Holzkörper kommen-

den Balsams mittels Lappen) zur Anwendung gebracht. Den hervorquellenden Balsam oder Harzsaft fängt man in geeigneter Weise auf. In manchen Fällen werden auch behufs Gewinnung von Balsam die Zweige mit Wasser ausgekocht, oder man kocht, wie bei Perubalsam, die mit letzterem getränkten Lappen aus.

Die Gewinnung der Harze stimmt im ganzen genommen mit der Darstellung der Balsame überein. Beim Eintrocknen der Harzsäfte (Balsame) am Stamme hinterbleiben die sogenannten natürlichen Harze. Der Harzsaft fließt entweder freiwillig aus den Pflanzen und erhärtet dann an der Luft, oder er entquillt aus infolge mehr oder minder erheblicher Verletzungen der Pflanzen entstandenen Wunden und erstarrt teils an den Wundstellen, teils fließt er auch an den Stämmen herab und erhärtet am Boden. Es kommt bei allen harzliefernden Bäumen vor, daß eine kleine Menge Harz freiwillig ausfließt; um aber größere Quantitäten zu erhalten, müssen die Pflanzen bzw. Pflanzenteile (Stamm, Äste, Wurzel) in den meisten Fällen geritzt, angeschnitten oder angehauen werden. So gewinnt man z. B. Galbanum, Ammoniakgummi, Elemi und zum Teil auch Mastix und Drachenblut (in Tränen) durch Sammeln der freiwillig ausgeflossenen Harze. Gummigutt, Asant, Terpentin, gemeines Harz, Sandarak, Mastix, Benzoëharz usw. fließen zwar in kleinen Mengen ohne menschliches Zutun aus den betreffenden Pflanzen; aber zur Erzielung größerer Harzmengen ist Bearbeitung der Stämme usw. durch Anschneiden, Anhauen oder Anritzen erforderlich.

Die ausfließenden Harze werden in Hohlgefäßen, Bambusrohren, mittels Steinplatten usw. aufgefangen, auch mit Spateln und Löffeln aus den Wunden gekratzt, wie z. B. bei der Gewinnung des japanischen Lackes. Manchmal schmilzt man die harzenthaltenden, mitunter durchbohrten Stücke der Stämme über freiem Feuer aus und sammelt das schmelzende Harz in Gefäßen. Seltener

bedient man sich des Auskochens oder läßt auf die harzenthaltenden Pflanzenteile heiße Wasserdämpfe einwirken. Es geschieht letzteres bei der Gewinnung des Drachenblutes aus den Früchten des Drachenblutbaumes; es werden jedoch auch die reifen Früchte über freiem Feuer erhitzt, und man bringt dann die so erzielte breiige Harzmasse in Stangenform usw.

Die Entstehung des Gummilackes ruft bekanntlich eine Schildlaus durch ihren Stich in die jungen Zweige der betreffenden Pflanze hervor; der ausfließende Harzsaft sammelt sich an den älteren Trieben, umhüllt diese und erhärtet. Man sammelt entweder die von den Zweigen abgebrochenen Harzkrusten oder die Zweige zusammen mit dem auf ihnen befindlichen Harze. Bei manchen Kopalen (Manilakopal, Kauriekopal) stellt das gewonnene, im Handel befindliche Harz nicht das frische, an den Stämmen herabgeflossene Produkt dar, sondern es ist das rezent fossile Harz, welches sich am Boden angesammelt und meist in Klumpen vereinigt hat. Häufig wird solches Harz (besonders von Manilakopal) von den Flüssen fortgeführt und bildet nicht selten felsblockartige Massen. Ähnlich verhält es sich bezüglich der Gewinnung der westafrikanischen Kopale; das von den Pflanzen produzierte, rezent fossile Harz gelangt durch Regen, Fortschwemmen durch Flüsse usw. an die Küsten. Es wird aus der Erde gelesen oder auch gegraben und dann gewaschen. Die ostafrikanischen Kopale (Sansibar-, Lindi-, Mosambique- usw.) stellen häufig Sammelprodukte, bestehend aus jungem und rezentfossilem Harz, dar. Man nimmt die Kopalstücke einfach aus dem Boden oder gräbt sie, wie dies meist der Fall ist, aus. In den Handel kommt nur das fossile Harz.

Kunstprodukte sind diejenigen Sorten des gemeinen Harzes, welche dadurch hergestellt wurden, daß man aus Terpentinen die Öle abdestillierte.

Zweiter Abschnitt.

Spezielle Betrachtung der Balsame und Harze.

Man berücksichtigte bei der Beschreibung der einzelnen technisch verwendeten Balsame und Harze:

1. die Abstammung und das Vorkommen;
2. die Gewinnung;
3. die Zusammensetzung und die Eigenschaften;
4. die Verwertung in der Industrie.

I. Balsame.

Zu dieser Abteilung gehören: Kopaivabalsam, Gurjunbalsam, Mekkabalsam, Perubalsam, Tolubalsam, Storax und die Terpentine.

1. Kopaivabalsam.

a) Abstammung und Vorkommen.

Der Kopaivabalsam stammt von verschiedenen Arten der Gattung Copaïfera, wie Copaïfera Jacquinii *Desr.* (C. officinalis *L.*), C. Langsdorffii *Desr.*, C. coriacea *Mart.*, C. gujanensis *Desf.*, C. cordifolia *Hayne*, C. oblongifolia *Hayne* u. a.; die Gattung Copaïfera gehört zur Familie der Leguminosen. Sämtliche Copaïferaarten kommen in Südamerika, besonders in Venezuela (Maracaïbobalsam), Brasilien und Guayana, vor. Die Hauptmasse der im

Handel befindlichen Ware soll von den in den Provinzen San Paulo, Minas Geraes (bis Bahia) in großen Mengen wachsenden Copaïferabäumen (C. Langsdorffii und coriacea) gewonnen werden. Das Stammholz der balsamliefernden Copaïferaarten ist von Balsamgängen lysigener Natur durchzogen.

b) Gewinnung.

Die Gewinnung des Kopaivabalsams ist eine sehr einfache. Die hohen, mehrere Fuß im Durchmesser haltenden Stämme haut man bis in das rötlichbraune Kernholz hinein an, worauf in kurzer Zeit der Balsam aus den verletzten Balsamgängen in reichlicher Menge (an 50 Liter) ausfließt und mittels eines von Blättern umhüllten Rindenstückes in ein geräumiges Blechgefäß geleitet wird.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Kopaivabalsamsorten sind klare Auflösungen von Harzen in ätherischem Öl, und zwar in wechselnden Verhältnissen. Von letzterem enthalten sie 40—90 %, und es erklärt sich hieraus im allgemeinen ihre Verschiedenheit im spezifischen Gewicht (meist 0,935—0,998, seltener 0,916—1,006) und in der Konsistenz. Meist kommt dünnflüssiger Balsam vor; es gibt aber auch dickflüssigeren, z. B. Maracaïbobalsam.

Das nach dein Abdestillieren des ätherischen Öles zurückbleibende Harz besteht größtenteils aus amorphen Säuren. Es wurden jedoch auch kristallisierte Harzsäuren aus Kopaivabalsamen abgeschieden. An heißes Wasser geben die Balsame Bitterstoffe ab.

Die Kopaivabalsame sind in Wasser fast unlöslich, hingegen fast völlig löslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Von den im Handel vorkommenden Sorten ist Para-Kopaivabalsam dünnflüssig (spez. Gewicht 0,92—0,95), farblos bis hellgelb (frisch); bei längerer Aufbewahrung

wird er gelber und dunkler. Er besitzt einen scharfen und bitteren Geschmack und riecht eigentümlich balsamisch. Sowohl durch Weingeist als auch durch Ammoniakflüssigkeit erleidet er eine milchige Trübung. Brasilianische Kopaivabalsamsorten sind dickflüssig, klar, blaß- bis goldgelb, leicht in absolutem Weingeist, Äther und fetten Ölen löslich. Sie riechen eigentümlich gewürzhaft (fast terpentinartig) und besitzen einen bitteren und kratzenden Geschmack. Das spezifische Gewicht beträgt meist 0,95—0,99. Der Balsam von Maracaïbo (Venezuela) verhält sich ähnlich wie vorstehende Sorten und zeigt eine schwache Fluoreszenz. Die westindischen Kopaivabalsame sind sehr dickflüssig, gelb und trübe; sie riechen terpentinartig und haben, da sie wegen ihrer trüben Beschaffenheit erst geklärt werden müssen, noch keine Bedeutung erlangt. Außer mit fetten Ölen, wie Rizinusöl, wird Kopaivabalsam hauptsächlich mit Gurjunbalsam verfälscht. Auch Terpentin, Kolophonium, Vaselin usw. dienen zur Verfälschung. Nach Ermittlung der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl[1]) sowie des spezifischen Gewichtes der Balsame soll man zu beurteilen vermögen, ob dieselben alt, verharzt oder verfälscht sind. Nach Wiesner lassen sich Beimengungen von 5 bis 8 % Rizinusöl im Kopaivabalsam mit Hilfe des Mikroskops nachweisen; während nämlich reiner Balsam in seinem Lichtbrechungsvermögen mit dem der Stärkekörnchen von Canna edulis so sehr übereinstimmt, daß man die Stärkekörner im Balsam liegend bei mikroskopischer Betrachtung gar nicht oder bei sehr starker Abblendung nur mit matten Konturen erkennt, wirkt obenerwähnte Menge von Rizinusöl so verändernd, daß Canna-Stärkekörnchen selbst bei ganz schwacher Abblendung deutlich hervortreten. — Beitter[2]) empfiehlt zum Nachweis von

---

[1]) Dieterich, Helfenberger Annalen 1897, S. 46—74.
[2]) Südd. Apoth.-Ztg. 1905, Nr. 14.

Gurjunbalsam und Rizinusöl im Kopaivabalsam Chloralhydrat. Man schüttelt den Balsam mit Chloralhydratlösung (80 %), wobei sich das ätherische Öl an der Oberfläche abscheidet. Mit diesem führt man die Flückigersche Salpeter-Schwefelsäurereaktion aus, welche das Vorhandensein von Gurjunbalsam durch eine Rot- bis Blaufärbung anzeigt. Kopaivabalsam löst sich in 60-prozentiger Chloralhydratlösung klar auf; sind aber z. B. 8 % und mehr Rizinusöl dem Balsam beigemischt worden, so tritt eine klare Lösung nicht mehr ein.

d) Verwertung in der Industrie.

In der Technik verwendet man Kopaivabalsam zu Lackfirnissen; ferner dient er zur Herstellung von Pauspapieren. Vielfach wird Kopaivabalsam, der namentlich auf die Schleimhäute der Harnorgane reizend wirkt, in der Heilkunde benutzt.

2. Gurjunbalsam.

a) Abstammung und Vorkommen.

Der Gurjunbalsam stammt von mehreren Arten der Gattung Dipterocarpus, wie D. alatus *Roxb.*, angustifolius *Wight*, incanus *Roxb.*, gracilis *Blume*, retusus *Blume*, zeylanicus *Thwait*, hispidus *Thwait* u. a.; die Gattung Dipterocarpus gehört zur Familie der Dipterocarpeen. Die genannten Dipterocarpusarten wachsen in Hinterindien, auf Java und Ceylon. Der Gurjunbalsam (ostindischer Kopaivabalsam, Gardschanbalsam, Woodoil, Holzöl, Balsamum Dipterocarpi) ist ein dem Kopaivabalsam nahestehendes Produkt, welches erst seit ca. drei Dezennien im Handel allgemein bekannt wurde.

b) Gewinnung.

Behufs Gewinnung des Balsams werden die Stämme der oben erwähnten Dipterocarpusbäume in der regenlosen Zeit angeschnitten oder angebohrt, worauf der

Balsam in großer Menge (bis 180 l) ausfließt. Um das Hervorquellen des Balsams zu unterstützen, macht man auch häufig in der Nähe der Wundstelle am Boden ein Feuer an.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der Gurjunbalsam besteht aus Harz und ätherischem Öl in wechselnder Menge (45—72 %). Letzterem kommt die Formel $C_{15}H_{24}$ zu; es ist ein Sesquiterpen, hat das spezifische Gewicht 0,918 und siedet zwischen 225 bis 256 ° C. Aus dem Gurjunbalsam wurde eine gut kristallisierende Säure, Gurjuresinol[1]) genannt, gewonnen, welche von den Harzsäuren des Kopaivabalsams verschieden ist.

Der Gurjunbalsam erscheint gewöhnlich trübe und ist nur in dünner Schicht klar. Im auffallenden Lichte ist er grünlich, im durchfallenden rotbraun. Infolge seiner grünlichen Fluoreszenz, die besonders bei Verdünnung mit Lösungsmitteln bemerkbar wird, unterscheidet er sich wesentlich vom Kopaivabalsam. Der Gurjunbalsam hat das spezifische Gewicht 0,947—0,964, ist dünn- bis dickflüssig, schmeckt bitter und gibt beim Schütteln mit Wasser seinen Bitterstoff an dieses ab. In absolutem Alkohol ist der Balsam nur zum Teil löslich; mit Chloroform und ätherischen Ölen läßt er sich mischen. Mit Magnesia (Bittererde) und anderen alkalischen Erden gemengt, erhärtet er nach und nach; er verhält sich mithin in dieser Beziehung ähnlich dem Kopaivabalsam.

d) Verwertung in der Industrie.

Der Gurjunbalsam, welchen man vielfach zur Verfälschung von ätherischen Ölen verwendet, dient in Hinterindien, auf Java und Ceylon als eine Art von Lackanstrichmasse. Er wird zu diesem Behufe noch

---

[1]) Tschirch, Pharm. Ztg. 1899, Nr. 77.

verdickt und auch mit Farben gemengt. Außerdem benützt man diesen Balsam in der Technik und Heilkunde ebenso wie Kopaivabalsam.

3. Mekkabalsam.

a) Abstammung und Vorkommen.

Der Mekkabalsam (Opobalsam) stammt von Balsamodendron gileadense *Kunth*, einem zu der Familie der Burseraceen gehörenden Baume, welcher im arabischen Küstengebiete einheimisch ist. Die besten Sorten dieses Balsams bleiben im Orient; er wird meist durch Pilger (als Schmugglergut) nach Konstantinopel gebracht und kommt von dort aus in den europäischen Handel. In Bombay führt der aus Arabien dorthin eingeführte Balsam die Namen „Duhnul-balsasan“ und „Ka-tel“.

b) Gewinnung.

Der beste, freiwillig aus den Blütenstielen des Balsambaumes ausschwitzende, sowie der durch Einschnitte in junge Zweige gewonnene Balsam gelangen nicht in den europäischen Handel. Ausgeführt nach Europa wird nur ein durch Auskochen der Zweige mit Wasser erhaltener Balsam.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der Mekkabalsam besteht aus Harz (ca. 82 %), welches wahrscheinlich aus Harzsäuren oder Alkoholen (Tannolen) und Resenen zusammengesetzt ist; außerdem enthält er Bitterstoff und ätherisches Öl (ca. 10 %). Letzteres ist farblos bis gelblich und besitzt einen eigenartigen Geruch.

Der Mekkabalsam des Orients ist dünnflüssig, blaßgelblich, besitzt das spezifische Gewicht 0,95, riecht angenehm balsamisch, schmeckt etwas bitter und erwärmend und löst sich leicht in Alkohol (trübe), Äther und Aceton (klar) auf.

Der zu uns gelangende Balsam ist meist etwas trübe, dickflüssig und besitzt eine braunrötliche Farbe. Er hat einen an Terpentin und Zitronen erinnernden Geruch und schmeckt bitter. Auch dieser Balsam ist trübe in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, aber klar in Äther und Aceton löslich. Beide Sorten nehmen beim Aufbewahren an der Luft rasch eine dicke und zähe Beschaffenheit an; dabei nimmt ihre Dichte zu. Unter dem Mikroskop zeigt sich der Balsam klar und ohne Beimengungen. Auf Zusatz von etwas Weingeist wird er aber milchig getrübt, und er erscheint dann bei mikroskopischer Betrachtung aus kleinen, sich lebhaft bewegenden Kügelchen zusammengesetzt. Der Brechungsindex des Mekkabalsams stimmt mit dem des Kartoffelstärkemehls so nahe überein, daß man die Körnchen desselben im Balsam nur bei starker Abblendung mit matten Konturen wahrnehmen kann. Geringe Mengen, wenige Prozente eines fetten Öles, wie Oliven- oder Rizinusöl, dem Balsam beigemengt, lassen die Kartoffelstärkekörner deutlich hervortreten.

d) Verwertung in der Industrie.

Man verwendet den Mekkabalsam fast nur in der Parfümerie.

4. Perubalsam.

a) Abstammung und Vorkommen.

Der Perubalsam stammt von Myroxylon Pereirae, einem zur Familie der Leguminosen (Papilionaten) gehörenden Baume, welcher landeinwärts der Balsamküste des Staates St. Salvador (Zentralamerika) wächst. Die größte Menge des Perubalsams (ca. 7000 kg) liefert die dort liegende Ansiedlung Chiltiuapan. Im Handel kommt der Perubalsam auch unter den Bezeichnungen „Balsam of Peru“ in England und „Baume de St. Salvador“ oder „Baume de Pérou“ in Frankreich vor.

b) Gewinnung.

Man gewinnt den schwarzen Perubalsam (San Salvador- oder indischen Balsam) nach einem eigentümlichen, von Dorat bekannt gegebenen Verfahren. Nach demselben wird, nach Beendigung der Regenzeit, die Rinde des Baumes bis zu einer gewissen Höhe an vier Seiten mit dem Rücken von Hämmern oder Äxten vorsichtig so lange geklopft, bis sie sich vom Stamme (Holzkörper) abgelöst hat. Die vier mit den gelockerten Stellen abwechselnden Rindenstreifen läßt man unversehrt, um den Baum nicht zu schädigen. Die gelockerte Rinde schneidet man mehrfach ein und legt dann Feuer um den Baum, bis der aus den Einschnitten ausfließende Balsam zu brennen anfängt. Die Flamme wird rasch gelöscht, und die Wundstellen werden mit Zeuglappen ausgestopft, welche den Balsam aufsaugen. Nach 15 Tagen nimmt man die mit Balsam vollgetränkten Lappen ab, preßt sie aus, und hierauf werden sie behufs Gewinnung des letzten Restes in irdenen Gefäßen mit Wasser ausgekocht, wobei sich der Balsam als sirupdicke Flüssigkeit am Boden ansammelt. Läßt bei einem Baume der Ausfluß von Balsam nach, so wird das angeführte Verfahren wiederholt.

Nach anderen Angaben löst man die gelockerten Rindenstreifen unten und seitlich am Stamme ganz ab, so daß sie nur oben befestigt bleiben, dann schiebt man die Lappen unter und beschleunigt durch Anlegen von Feuer um den Stamm den Ausfluß des Balsams; ein Entzünden des letzteren wird hierbei sorgfältig vermieden.

Bei rationeller Behandlung kann ein Baum fast 30 Jahre lang im Durchschnitt jährlich 2,5 kg Balsam liefern. Den so gewonnenen schwarzen Perubalsam bringt man entweder sofort, oder behufs Erzielung einer besseren Qualität, erst nach mehrtägigem Stehenlassen in die zum Transport dienenden Gefäße. Letztere sind in neuerer

Zeit meist 10—15 kg fassende Behälter aus starkem Eisenblech, welche man mittels einer Messingschraube verschließen kann.

Außer dem schwarzen Perubalsam finden sich auch weißer Perubalsam und sogenannter trockener Perubalsam (letzterer jedoch selten) im Handel vor. Den weißen Perubalsam (Balsamo blanco), welcher in verhältnismäßig kleinen Quantitäten in umflochtenen, kugelförmigen, irdenen Flaschen in den Handel gebracht wird, gewinnt man aus den Früchten der Bäume (Myroxylon Pereirae) durch Auspressen. Der trockene Perubalsam, welcher gegenwärtig im Handel ganz fehlt, stammt wahrscheinlich von einer Myrospermumart.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die Zusammensetzung des schwarzen Perubalsams ist eine veränderliche. Das in demselben vorhandene Harz (20—28 %), Peruresin genannt, ist ein Ester und stellt ein schwach aromatisch riechendes Pulver dar; es läßt sich durch Natronlauge verseifen und liefert als Spaltungsprodukte Zimmt- und Benzoësäure sowie einen Harzalkohol in Form eines hellbraunen, geruchlosen Pulvers; letzterer führt den Namen „Peruresinotannol“. Das im Perubalsam enthaltene aromatisch schmeckende Öl (Cinnameïn, ca. 61 %), dem derselbe seine ölige und flüssige Beschaffenheit verdankt, besitzt das spezifische Gewicht 1,1 und ist farblos; es besteht größtenteils aus Benzoësäurebenzylester, wenig Zimmtsäurebenzylester und Peruviol. Auch Vanillin und freie Zimmtsäure kommen im Perubalsam vor. Letzterer ist um so geschätzter, je reicher er an riechenden und aromatischen Stoffen (Cinnameïn usw.) und je ärmer er an Harzestern ist. Ein sehr gutes Handelsprodukt enthält z. B. 73 % aromatische Stoffe und ca. 20 % Harzester.

Der schwarze Perubalsam besitzt die Konsistenz eines ziemlich dünnflüssigen Sirups und reagiert sauer.

Sein spezifisches Gewicht ist 1,14—1,16; seine Farbe ist meist dunkelrotbraun; in dünner Schicht erscheint er gelblich durchscheinend. Er hat einen starken, angenehmen, an Vanille und Benzoë erinnernden Geruch und schmeckt anfangs milde, später scharf und kratzend. An der Luft wird er etwas dicker, trocknet aber nicht vollkommen aus; auch bei jahrelangem Stehen scheiden sich aus dem Balsam keine Kristalle ab. Beim Erhitzen entzündet sich der Perubalsam und brennt mit rußender Flamme. Mit absolutem Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Chloroform liefert er klare Mischungen; auch mit fettem Öl (bis zu ca. 45 %), Terpentinöl (bis zu 12 %) und Kopaivabalsam (bis zu 25 %), jedoch nicht mit größeren Mengen dieser Verbindungen, läßt er sich klar mischen.

Der weiße Perubalsam ist meist goldgelb und etwas trübe; er riecht angenehm vanilleartig und schmeckt gewürzhaft bitter. In Weingeist und Äther löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise auf. Der sogenannte trockene Perubalsam, welcher jetzt nicht mehr im Handel vorkommt, ist rötlichgelb, spröde und zu Pulver zerreiblich; er riecht vanilleähnlich und schmeckt aromatisch.

Perubalsam wird mit fetten Ölen, namentlich Rizinusöl sowie mit Kopaivabalsam, Kanadabalsam, Terpentinöl usw., verfälscht. Um Rizinusöl nachzuweisen, bedient man sich einer 80 prozentigen Chloralhydratlösung, mit welcher sich unverfälschter Balsam klar mischt, während ein mit Rizinusöl (über 8 %) gemengter damit nur eine trübe Mischung liefert. In Petroleumäther ist der Perubalsam nur sehr wenig löslich, während sich Kopaivabalsam und Terpentinöl in diesem Äther leicht und klar lösen; man kann dieses Verhalten dazu benützen, um Verfälschungen zu entdecken. Auf seinen Wert läßt sich der Perubalsam dadurch prüfen, daß man zunächst die Säure-, Ester- und Versicherungszahl (V.Z. im Mittel 239,

Jodzahl im Mittel 55) desselben feststellt und dann den Gehalt an Harzester und Cinnameïn bestimmt. Letztere Methode rührt von Dieterich[1]) her.

d) Verwertung in der Industrie.

Wegen seines angenehmen Geruches wird der Perubalsam in der Parfümerie verwendet. Er wirkt reizend auf den Organismus, besonders auf die Respirationsorgane; jedoch benützt man ihn in der Heilkunde meist nur als äußerliches Mittel. Bei der Fabrikation von Schokolade findet er als Ersatzmittel für Vanille Anwendung.

5. Tolubalsam.

a) Abstammung und Vorkommen.

Den Tolubalsam erhält man von Myroxylon toluiferum, einem baumartigen Gewächse, welches zur Familie der Schmetterlingsblüter (Papilionaten) gehört. Myroxylon toluiferum kommt auf den Bergen des nordwestlichen Südamerika, namentlich im unteren Gebiete des Magdalenenstromes vor. Von den im Gebiete des letzteren Stromes liegenden Orten (Mercedes, Plato, Turbaco, auch Tolu und Cartagena) gelangt er in die Hafenplätze, z. B. Savanilla, und von diesen aus in den Handel. Tolubalsam findet sich auch unter den Bezeichnungen „Balsamo de concolito“ (südamerikanisch), „Baume de Tolu“ (französisch) und „Balsam of Tolu“ (englisch) im Handel vor, und zwar meist in halbweichem Zustande, jedoch auch bereits erhärtet. Letztere Sorten sind gewöhnlich minderwertig.

b) Gewinnung.

Tolubalsam wird aus dem Tolubalsambaum in der Weise gewonnen, daß man Löcher in den Stamm bohrt, aus welchen dann der Balsam hervorquillt. Man fängt

---

[1]) Helfenberger Annalen 1897, S. 60 u. 66.

letzteren in am Baume befestigten ausgehöhlten Kürbisfrüchten (Concolito) auf, bringt ihn dann in aus Tierfellen angefertigte Behälter und schließlich in Blechbüchsen.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Der Tolubalsam besteht aus Harz (Reinharz oder Toluresin ca. 80 %), freier Zimmt- und Benzoësäure, erstere überwiegend und beide Säuren zusammen ca. 12—15 % ausmachend; ferner enthält er Benzoësäure-Benzylester und Zimmtsäure-Benzylester, ersteren zum größeren Anteile, sowie ein wenig Vanillin (0,05 %). Bei der Destillation des Tolubalsams mit Wasserdampf resultiert ein Öl (spezifisches Gewicht 0,945—1,09), welches angenehm hyazinthenartig riecht und wahrscheinlich auch die obengenannten Ester enthält. Tolubalsam löst sich in Alkohol, Äther und Aceton völlig auf, und in Mono- und Dichlorbenzol ist er teilweise löslich. In Alkalien (Kali- und Natronlauge) ist Tolubalsam löslich. Bei der Behandlung des Balsams mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine kirschrote Lösung. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur weingeistigen Auflösung des Balsams entsteht eine grüne Färbung, die auf das Vorhandensein von Gerbstoff hinweist.

Der im Handel vorkommende Balsam ist bräunlichgelb (frisch) und meist rotbräunlich, von Terpentinkonsistenz; er erweicht leicht und ist dann knetbar. Man kann den Tolubalsam in diesem Zustande nur einige Zeit aufbewahren; denn er erstarrt nach und nach und verwandelt sich mit der Zeit in spröde, bräunliche, einen Stich ins Rötliche zeigende Stücke, welche zu einem gelblichen Pulver zerreiblich sind. Der erhärtete Tolubalsam kann durch Erwärmen auf 65 ° C zum Schmelzen gebracht werden. Tolubalsam besitzt einen feineren Geruch wie Perubalsam; er schmeckt aromatisch und ein wenig kratzend. Behandelt man den Balsam einige Zeit mit Wasser und prüft dann letzteres, so reagiert es

sauer. Aus einem mit kochendem Wasser gewonnenen Auszuge scheiden sich Benzoë- und Zimmtsäure aus.

Bei mikroskopischer Betrachtung des Tolubalsams (dünnes Stückchen mit Weingeist behandelt) nimmt man wahr, daß derselbe aus einer gleichartigen Grundmasse besteht, in welcher Benzoë- und Zimmtsäurekristalle eingeschlossen sind; bei geringeren Sorten werden daneben Gewebsreste (Holzteilchen) erkennbar. Der Tolubalsam kommt nicht selten mit Kolophonium verfälscht vor. Nachdem er von Schwefelkohlenstoff und ätherischen Ölen fast gar nicht angegriffen wird, so ist es möglich, mittels dieser Verbindungen die in ihnen löslichen Harze (wie Kolophonium) auszuziehen und so nachzuweisen. Kolophoniumhaltiger Tolubalsam entwickelt bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure schweflige Säure und färbt sich schwarz.

d) Verwertung in der Industrie.

Man verwendet den Tolubalsam hauptsächlich zu Parfümeriezwecken; ferner auch als Räuchermittel und in der Heilkunde.

6. Storax.

a) Abstammung und Vorkommen.

Storax oder Styrax ist ein Produkt, welches von Liquidambar orientalis, einem zur Familie der Hamamelideen gehörenden baumartigen Gewächse herstammt. Letzteres wächst im südlichen Kleinasien und nördlichen Syrien; namentlich bei Melasso, Giova, Ulla und Budrun findet es sich in größeren Beständen. Vereinzelt kommt aber der Storax liefernde Baum im Orient und auf dem umliegenden Archipel in weiterer Verbreitung vor. In den Handel wird der flüssige Storax gebracht, aus dem man auch zwei Kunstprodukte, nämlich den Storax in Körnern und den gemeinen Storax, herstellt.

b) Gewinnung.

Behufs Gewinnung des Storax, der infolge eines pathologischen Vorganges im jungen Holze entsteht, wird nach dem einen Verfahren der Storaxbaum durch Einschnitte verletzt. Erst nach Verletzungen bilden sich die Balsamgänge. Statt mittels Rindeneinschnitten kann auch durch Hammerschläge und Reibung sowie durch jede nicht zu erhebliche Verletzung die Entstehung von Balsamgängen im Holze, aber nicht in der Rinde, herbeigeführt werden. Man nimmt anfangs August und später (nach dem Einschneiden) die Abnahme der Rinde und des größten Teiles des Splintes vor, kocht letztere Pflanzenteile aus und preßt dann aus ihnen den Storax ab.

Nach einem anderen Verfahren sollen die Storaxbäume in der Zeit von Juli bis September geschält werden. Nach vollständiger Entblößung des Holzkörpers fällt man die Bäume, welche sich durch Stockausschlag wieder verjüngen. Die abgenommene Rinde (mit einem Teile des Jungholzes) wird gebündelt, in Quell- oder Meerwasser (an der Küste) gekocht und hierauf in aus Ziegen- oder Pferdehaar angefertigte Säcke gebracht und durch Abpressen von den Rindenteilen usw. getrennt. Die abgepreßte Flüssigkeit fließt in vorgelegte Gefäße, aus denen sich der Balsam (Storax) nach und nach zu Boden setzt. Den Storax bringt man zunächst, um ihn weich und aromatisch zu erhalten, in mit etwas Wasser gefüllte Fässer; später wird das Wasser abgelassen und dann der Storax, um das Wasser ganz zu beseitigen, noch einige Zeit mechanisch bearbeitet. Aus der abgepreßten Rinde bereitet man die sogenannte Weihrauchrinde. Wenn auch behufs Darstellung des Storax besonders das junge Holz in Betracht kommt, so ist doch die Rinde für die Gewinnung desselben nicht wertlos, weil aus dem Splint etwas Balsam in die Rinde gelangt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Storax besteht etwa zur Hälfte (ca. 50 %) aus α- und β-Storesin (Storesinol), $C_{36}H_{57}O_2 \cdot OH$; diese zwei alkoholartigen Körper sind teils gebunden an Zimmtsäure (als Ester), teils als Natriumverbindung, $C_{36}H_{57}O_2 \cdot ONa$, teils in ungebundenem Zustande vorhanden. Außerdem enthält er verschiedene Zimmtsäureester (25—40 %), freie Zimmtsäure (2,5 %), Vanillin (0,15 %) und Styrol (2 bis 3 %). Letzteres findet sich in dem ätherischen Öle, welches man bei der Destillation des Storax mit Wasser oder unter Benützung gespannten Dampfes als eine hellgelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit von angenehmem Geruche und einem spezifischen Gewichte von 0,89—1,1 erhält. Das Styrol kommt auch im Storaxöl des amerikanischen Storax vor und stellt eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche bei 144° C siedet.

Der flüssige Storax des Handels ist etwas schwerer als Wasser, dickflüssig oder breiartig und besitzt eine graue bis grünlich-braungraue Farbe. Er zeigt eine gewisse Klebrigkeit und wird nach längerem Aufbewahren klarer und zäher. Der angenehme vanilleartige Geruch des Storax verstärkt sich nach einiger Zeit; der Geschmack ist scharf aromatisch, kratzend.

Bei mikroskopischer Betrachtung läßt frischer Storax ungemein zahlreiche Balsamkügelchen, große, helle, wässerige Tropfen, Zimmtsäurekristalle, vegetabilische Gewebsreste, verdickte Baströhren und Teile von Parenchymgewebe erkennen. Wird der Objektträger mit dem Balsam gelinde erwärmt, so schießen beim Erkalten am Rande feine Kristallnadeln von Styracin an, während Zimmtsäure in Form von Tafeln und Prismen auskristallisiert. Älterer Storax läßt keine Balsamkügelchen mehr wahrnehmen; man findet bei ihm kleine Nadeln von Styracin und größere monoklinische Zimmtsäurekristalle in einer gleichartigen, hellbraunen Grundmasse eingebettet. Beim Erwärmen und darauffolgendem raschen Abkühlen

eines solchen Storax erkennt man am Rande des Deckglases viele Kriställchen von Styracin und Zimmtsäure. Storax ist in Alkohol unvollständig, jedoch in Äther völlig löslich; die Lösungen zeigen saure Reaktion.

Der Storax in Körnern bildet bei gewöhnlicher Temperatur starre, längliche Körner von einigen Millimetern Querdurchmesser; die Farbe der künstlich hergestellten Körner ist braunschwarz, ihre Oberfläche glatt und glänzend. Zwischen den Fingern erweichen die Körner, welche wie der flüssige Storax riechen und schmecken. Bei mikroskopischer Betrachtung verhält sich der Storax in Körnern ähnlich wie der flüssige Storax. Gemeiner Storax (Styrax calamita) ist ein Kunstprodukt und wird durch Vermischen von flüssigem Storax geringerer Qualität mit ausgeschmolzener Rinde des Storaxbaumes und ausgesottener Zimmtrinde sowie mit Sägespänen beliebiger europäischer Laubhölzer hergestellt. Er besteht aus einer feuchten, heller- oder dunkler braunen Masse von schwach storaxartigem, oft zimmtähnlichem Geruche; minderwertige Sorten besitzen einen moderigen Beigeruch. Je nach der Güte wird er beim Aufbewahren durch Ausblühen kleinerer oder größerer Mengen von Kristallen, welche von Styracin und Zimmtsäure herrühren, nicht selten fast weißlich. Die Storaxsorten verbrennen beim Erhitzen mit heller, rußender Flamme.

Behufs annähernder Wertbestimmung des Storax, welcher häufig verfälscht vorkommt, soll wenigstens die Menge des in ihm enthaltenen Wassers; ferner der in Alkohol lösliche und unlösliche Teil sowie der Aschengehalt festgestellt werden.

d) Verwertung in der Industrie.

Der Storax findet wegen seines angenehmen Geruches Verwendung in der Parfümerie; vielfach benützt man ihn zur Anfertigung von Räucherpulver und Räucherkerzen. Er ist auch zur Darstellung von Zimmtsäure sehr

geeignet. Wegen seiner reizenden Wirkung dient er in manchen Fällen in der Medizin als äußerliches Heilmittel; man hat ihn z. B. bei Hautkrankheiten anstatt des Perubalsams verwendet.

7. Die Terpentine.

a) Abstammung und Vorkommen.

Mit dem Namen „Terpentin“ bezeichnet man die Balsame der Pinaceen (Abietineen). Zu letzterer Familie gehören:

Die Fichte, Picea excelsa *Link* (Abies excelsa *Lam.*, Pinus Picea *Du Roi*), die Tanne, Abies pectinata *DC.* (Pinus Picea *L.*, P. Abies *Du Roi*), die Schwarzföhre, Pinus Laricio *Poir* (P. nigricans *Host.*, P. austriaca *Tratt*), die Weißföhre, P. silvestris *L.*, die Strandkiefer, P. maritima, die Arve oder Zirbelkiefer, P. Cembra *L.*, die Krummholzkiefer, P. pumilio, die Lärche, Larix europaea *DC.* (P. larix, L. decidua).

Alle die genannten — Terpentin und gemeines Harz liefernden — Bäume kommen in Europa vor.

Terpentine erhalten wir ferner von den in Nordamerika heimischen Arten: Weymouthskiefer, P. strobus *L.*, Balsamfichte, Abies balsamea *Mill.* (P. balsamea *L.*), Harzkiefer, P. resinosa *Ait.*, Lobollyfichte, P. Taeda *L.*, Sumpfkiefer, P. palustris *Mill.*, Australische Kiefer, P. australis *Mich.* und P. australis *Dum Cours*, Kubakiefer, P. cubensis *Griescb.* und Frasers Kiefer, P. Fraseri *Pursh.* Von Pistacia Terebinthus, dem auf der Insel Chios und auf Cypern vorkommenden Terpentinbaume, erhalten wir den cyprischen, Chios- oder Levantiner-Terpentin. In Algier liefert die Strandkiefer, P. maritima, Terpentin. Außerdem kommen in Asien eine Reihe von Pinusarten vor, von denen man Terpentin gewinnt. Von letzteren verdienen erwähnt zu werden: P. Gerardiana *Wall.*, heimisch im Himalajagebirge, P. Massoniana *Sieb.* und *Zucc.* in Japan und Burmah, P. Khasayana *Brandis* in

Burmah, P. excelsa *Wallich* im Himalajagebirge, P. longifolia im Himalaja und Afghanistan, P. mercussii in Birma. Ferner liefert noch die im Himalaja wachsende Konifere, Cedrus Deodora *Loud.*, einen sehr flüssigen Terpentin.

Außer dem gewöhnlichen Terpentin, der von allen Nadelhölzern gewonnen wird, unterscheidet man als die wichtigeren, im Handel vorkommenden Terpentinsorten:

Straßburger Terpentin, gewonnen von den Edeltannen der in der Nähe von Straßburg und in den Vogesen befindlichen Edeltannenwälder; Lärchenterpentin, gewonnen von der Lärche, besonders in Kärnten, Tirol (daher auch Tiroler Terpentin genannt), in Frankreich und in der Provinz Sardinien; er führt im Handel auch den Namen „Venezianischer Terpentin“, weil er früher häufig über Venedig in den Handel gebracht wurde; Österreichischer Terpentin, gewonnen von der in Niederösterreich, aber auch in Frankreich wachsenden Schwarzföhre; Juraterpentin, gewonnen von der Rottanne oder Fichte; Französischer Terpentin, gewonnen von der Strandkiefer. Ferner Karpathen- oder Ungarischer Terpentin, gewonnen von der Krummholzkiefer, namentlich in den Karpathen und den österreichischen Alpenländern; Cyprischer oder Levantiner Terpentin, gewonnen von der Terpentinpistazie auf der Insel Chios und in Cypern; Kanadischer Terpentin oder Kanadabalsam, gewonnen von der Balsamfichte, Frasers Fichte und der kanadischen Fichte, welche in Nordamerika (besonders Kanada) heimisch sind; Burmahterpentin, gewonnen von zwei in Assam und Birma vorkommenden Pinusarten. Die größte Menge des nordamerikanischen Terpentins liefert die Sumpfkiefer (P. palustris) bzw. die sogenannte australische Kiefer (P. australis), welch' letztere Art mit der ersteren sehr nahe verwandt ist; ferner gewinnt man auch von der Lobollyfichte viel Terpentin.

Die in Nordamerika (Virginien, Carolina, Florida) vorkommenden Nadelholzwälder bestehen vorzugsweise

aus Sumpf- und australischen Kiefern; außerdem findet sich auch die Lobollyfichte „White Pine“ häufig vor.

Die Terpentine des Handels sind nicht selten auf künstlichem Wege eines Teiles des flüchtigen Öles (Terpentinöles) beraubt. Der gemeine Terpentin kommt im Handel dick- und dünnflüssig vor, worüber bei den Eigenschaften der Terpentine berichtet werden soll.

b) Gewinnung.

Die Fichte, von welcher man im ersten Jahre der Harznutzung 3,1 kg Terpentin (frisches Harz oder Bal-

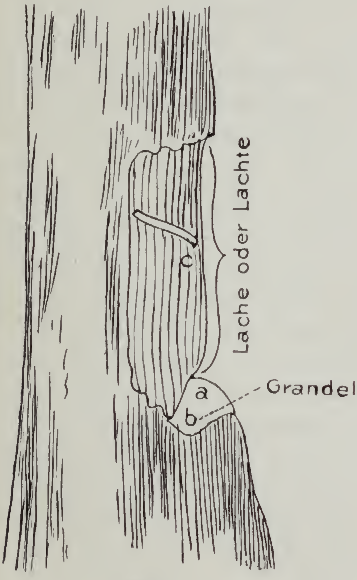


Fig. 1.

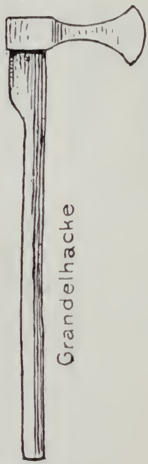
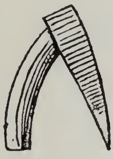


Fig. 2.

sam) als Ertrag berechnete, wird im ganzen nur selten geharzt; man sammelt gewöhnlich nur das, was freiwillig ausfließt. Behufs Terpentingewinnung werden in Baden die Bäume meist an vier Stellen angerissen. Die Risse laufen parallel der Stammrichtung, sind etwa 6 cm

breit und gehen 8—16 Jahreslagen tief in den Holzkörper der Bäume hinein. Den aus den Wundflächen austretenden Balsam sammelt man in Körben. In einigen Gegenden des badischen Schwarzwaldes werden die Fichten in mäßiger Höhe mit dem sogenannten Harzbeil in vertikaler Richtung bis in's junge Holz hinein angehauen. Die so hervorgerufenen Verletzungen hält man 7—8 Jahre lang offen; das ausfließende Harz wird mit dem Harzbeil herausgeholt.

Die Schwarzföhre, den harzreichsten Baum Europas, beutet man in Niederösterreich auf Terpentin aus, wenn sie ein Alter von 50 bis 100 Jahren erreicht hat. Zu diesem Behufe werden in die Föhren etwa 50—60 cm über der Erde wagerechte Kerbe (*a* Fig. 1) eingehauen, welche man mittels einer besonderen Hacke, der Grandelhacke (Fig. 2) vertieft. Es entsteht hierdurch das sogenannte „Grandel" (Sammelnapf [*b* Fig. 1]), das dazu dient, den ausfließenden Terpentin aufzunehmen. Über den 1/2 bis 2/3 der Stammbreite einnehmenden Höhlungen nimmt man Rinde und Splint nach und nach im ersten Jahre, bis zu einer gewissen Höhe, ab. Es wird zum Abnehmen ein gekrümmter Hammer (Dexel genannt, Fig. 3) benutzt. Aus den jüngsten Wundstellen fließt der Terpentin sehr reichlich aus. Die Wunden, Lachen oder Lachten genannt (*c* Fig. 1), verlängert man in den nächstfolgenden Jahren (vom zweiten an) nach oben um je 30—45 cm. Der Terpentin fließt immer nur aus den frischen, nicht aus den vorjährigen Wunden aus. Durch schief in die Wundflächen eingelegte Holzspäne wird dem abfließenden Terpentin die Richtung nach dem Grandel hin erteilt. Zur Aufnahme des Terpentins bedient man sich jetzt statt des Grandels auch eines beweglichen Tongeschirres.



Dexel

Fig. 3.

Bei der Schwarzkiefer ergibt sich durchschnittlich im allgemeinen für einen Stamm ein Harzertrag von

2,5 bis 3 kg, meist aber mehr; einzelne Bäume sollen sogar bis zu 10 kg Terpentin liefern. Die Seestrandskiefer, welche in Frankreich, Portugal, Spanien, Griechenland und Nordafrika vorkommt, besonders aber an der französischen Meeresküste und im Küstenlande (Gascogne, Dordogne, Basse-Pyrénées usw.) gedeiht, wird nach einem Harzungsverfahren ausgebeutet, welches das rationellste aller bekannten ist.

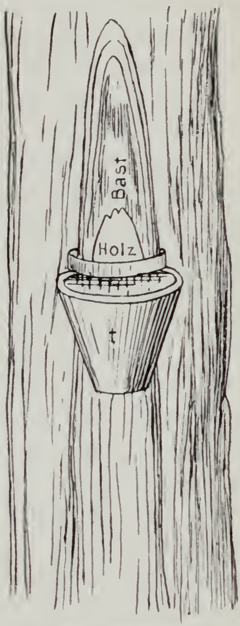


Fig. 4. Französischer Harzungsapparat.

Man beginnt gewöhnlich mit der Harzung im 24. Jahre und setzt dieselbe fort bis zum 41.; manchmal aber kann sie bis zum 80., bei sehr kräftigen Bäumen sogar bis zum 125. Lebensjahre ausgedehnt werden. Man bringt zuerst an einer Seite des Stammes, etwas über dem Boden, einen der Länge nach gehenden, 8—21 cm breiten, konkav in den Stamm eingreifenden und bis ins junge Holz gehenden Ausschnitt an (Fig. 4). Dieser Ausschnitt heißt (wie schon oben bemerkt wurde) „Lache oder Lachte“, mit welchem Namen man überhaupt die Flächen (Wunden), an welchen nach Entfernung der Rinde, des Bastes und des Kambiums das jüngste, harzreichste Holz bloßliegt, belegt. Nach kurzer Zeit wird die „Lache“ nach oben hin verlängert und diese Manipulation zweimal wöchentlich und so lange wiederholt, bis die ganze Wunde eine Länge von 50 bis 75 cm aufweist. Im nächsten Jahre erweitert man diese Wunde nach oben hin und setzt diese Prozedur etwa bis ins vierte Jahr fort, so daß die Lache (Wunde) eine Höhe von 3 m und mehr erreicht. Hierauf

verläßt man die Lache, und es wird eine neue auf der gegenüberliegenden Seite des Stammes und in der Folge eine dritte und vierte zwischen den beiden ersten eröffnet. Der aus den Schnittwunden fließende Terpentin wird in neuerer Zeit mittels beweglicher Tongefäße (*t* Fig. 4), welche man an den Ausflußstellen befestigen kann, aufgefangen. Die Gefäße werden mit Holzbrettchen möglichst vollkommen zugedeckt; man verhindert hierdurch eine Trübung des Terpentins infolge atmosphärischer Niederschläge und verzögert auch die Verdampfung des Terpentinöls.

Von der Weiß- oder Edeltanne wird hauptsächlich im Elsaß Terpentin gewonnen. Letzterer sammelt sich in runden und ovalen Harzbeulen der Rinde an, und man gewinnt ihn dadurch, daß die scharfe Spitze eines länglichen verzinnten Gefäßes in die Beulen oder Narben der Rinde gedrückt und hierdurch das Ausfließen des Balsams in das Gefäß bewirkt wird. Man entleert die mit Terpentin gefüllten Gefäße zunächst in Flaschen und preßt dann den Inhalt der letzteren in eine große Sackflasche aus Ziegenleder. Eine minderwertige Sorte von Straßburger Terpentin wird auch durch direktes Verletzen der Rinde der Edeltanne gewonnen.

Die Lärche liefert, wie schon erwähnt wurde, den sogenannten venezianischen oder Tiroler Terpentin. Behufs Gewinnung werden die Lärchen, bei denen der Terpentin mehr im Innern der Stämme enthalten ist, etwa 30 cm über dem Boden bis zu einer gewissen Tiefe in horizontaler oder schwach geneigter Richtung angebohrt; infolge der Bohrung entsteht eine zylindrische Höhlung im Stamme, in welcher sich der Balsam nach und nach ansammelt. Das Bohrloch wird durch einen Holzpfropfen verschlossen; von Zeit zu Zeit nimmt man den letzteren aus dem Bohrloche und läßt den angesammelten Terpentin in ein großes Gefäß fließen; schließlich wird der gewonnene Terpentin noch durch-

geseiht. Während des Winters hält man die Bohrlöcher geschlossen. Letztere werden in manchen Gegenden (Piemont) so lange offen gehalten, als Terpentin heraustritt, und dann erst sorgfältig verschlossen. Infolge eines längere Zeit (14 Tage) währenden Verschlusses der Bohröffnung soll die Lärche zur neuerlichen Abgabe von Terpentin angeregt werden.

Ein Baum liefert jährlich 3,5—4 kg Terpentin.

Von der in Nordamerika wachsenden Sumpfkiefer (P. palustris oder P. australis) gewinnt man den amerikanischen Terpentin nach einem eigenen Verfahren. Es wird zunächst in den Stamm unmittelbar über dem Boden ein halbmondförmiger Schnitt gemacht, welchen man dann in der Weise auseckt, daß aus jedem Ende des Schnittes ein dreizackiges Stück des Stammes ausgestochen wird. Den aus der Wunde fließenden Terpentin sammelt man mittels eines löffelförmigen Instrumentes. Über der ausgeeckten Stelle des Stammes werden von beiden Seiten schräg nach abwärts verlaufende Rinnen derart in die Rinde geschnitten, daß sie in der Mitte über dem halbmondförmigen Schnitte zusammentreffen. Den ablaufenden Terpentin füllt man zuerst in Eimer und entleert letztere in Fässer.

Der Kanadabalsam wird von der Balsamfichte, der kanadischen Fichte und der Fraserschen Kiefer in der Weise gewonnen, daß man während des Sommers die an den Stämmen befindlichen Harzbeulen ansticht oder auch Einschnitte in die Rinde macht und den ausfließenden Balsam in geeigneten Gefäßen auffängt. Der durch Öffnung der Beulen gewonnene Harzsaft bildet die feinere Balsamsorte. Nach einer Ruheperiode von 2 bis 3 Jahren kann man das Anstechen der Bäume wieder vornehmen.

Karpathen- oder ungarischer Terpentin wird von den Spitzen der jungen Zweige der Krummholz- oder Latschenkiefer (P. pumilio) gewonnen. Man fängt einfach den aus

den Zweigspitzen ausfließenden Terpentin in Flaschen auf. Den cyprischen oder Chios-Terpentin, auch Pistazien- und Levantiner Terpentin genannt, gewinnt man von der Terpentinpistazie (Pistacia Terebinthus) in der Weise, daß im Mai oder Juni in die Rinde dieses Baumes Einschnitte gemacht werden; den ausfließenden Harzsaft kocht man nach dem Durchseihen zunächst mit etwas Wasser, worauf er dann noch geknetet wird. Von der Zirbelkiefer (Arve), welche in Tirol, in der Schweiz und in Asien vorkommt, erhält man auch Terpentin; letzterer wird gewonnen, indem man Einschnitte in die Rinde macht und den ausfließenden hellen Harzsaft in geeigneten Gefäßen auffängt. Von jungen Tannen, Fichten und Kiefern tropft Harz herab, das man vom Boden der Nadelholzwälder auflesen kann; es ist dies der sogenannte Waldweihrauch.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Die aus den Bäumen austretenden Terpentine stellen Gemenge von Harz, Wasser und Terpentinöl dar. Ein Teil des Harzes befindet sich in Lösung, ein Teil desselben ist in ungelöstem Zustande vorhanden. Infolge einer Oxydation des Terpentinöls verharzt an der Luft ein Teil des Gemenges. Die Lösung der Terpentine in Weingeist besitzt saure Reaktion; die in ihr enthaltenen Harze zeigen meist das Verhalten von Säuren (Harzsäuren). Der von Edeltannen gewonnene Straßburger Terpentin enthält Abietinsäure, $C_{13}H_{20}O_2$ (nicht kristallisierbar), Abietolsäure, $C_{20}H_{28}O_2$ (kristallinisch), α- und β-Abietinolsäure, $C_{16}H_{24}O_2$ (amorph, beide isomer), Abieresen, $C_{19}H_{20}O$, ätherisches Öl, etwas Bitterstoff und Farbstoff, sowie Spuren von Bernsteinsäure.

Österreichischer Terpentin (von der Schwarzföhre gewonnen) besteht zu ca. 59 % aus zwei freien Harzsäuren, von denen die eine, Laricopionsäure genannt, mit der Formel, $C_{20}H_{30}O_3$, amorph, die andere, Lari-

copinonsäure, $C_{20}H_{28}O_4$, kristallinisch ist; ferner enthält dieser Terpentin ätherisches Öl (ca. 35 %), etwa 2 % Resen und ca. 3—4 % Wasser (einschließlich etwas Bitter- und Farbstoff).

Juraterpentin, der hauptsächlich von der Rottanne oder Fichte gewonnen wurde, enthält drei freie Harzsäuren, von denen die Piceapimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, kristallinisch, hingegen die beiden isomeren Pimarolsäuren, $C_{25}H_{44}O_2$, amorph sind. Ferner sind vorhanden 32—33 % ätherisches Öl, das sich wie gewöhnliches Terpentinöl verhält, Resen (in Weingeist unlöslich) mit der Formel $C_{21}H_{36}O$, etwas Bitter- und Farbstoff, sowie Spuren von Bernsteinsäure.

Bordeauxterpentin, gewonnen von P. pinaster, ist zusammengesetzt aus drei amorphen und einer kristallisierenden Säure. Amorphe Beschaffenheit besitzen die Pimarinsäure, $C_{14}H_{32}O_2$, von der 6—7 %, und die α- und β-Pimarolsäure, $C_{18}H_{26}O_2$ (beide isomer), von welchen 48—50 % vorhanden sind. Die kristallisierende Säure ist Pimarsäure, Formel $C_{20}H_{30}O_2$; von dieser finden sich 8—10 % in dem genannten Terpentin vor. Ferner enthält der letztere 5—6 % Resen, 28—29 % ätherisches Öl, etwas Bitter- und Farbstoff, sowie Spuren von Bernsteinsäure.

Wie schon früher erwähnt wurde, sind von den gemeinen Terpentinen des Handels manche dünn-, andere dickflüssig. Alle Sorten des gemeinen Terpentins enthalten Kristalle von Harzsäuren; namentlich die dickflüssigen Terpentine sind oft so reichlich mit Abietinsäurekristallen durchsetzt, daß sie körnig erscheinen. Die minderwertigen, ölarmen Sorten des gemeinen Terpentins sind reich an Harzsäuren; bei mikroskopischer Betrachtung kann man zahlreiche Abietinsäurekristalle, welche eine wetzsteinartige Form zeigen, erkennen. Die besseren, ölreicheren Terpentine enthalten wenig Harzsäuren.

Der Gehalt der Terpentine an Terpentinöl ist je nach dem Verfahren, nach welchem der Terpentin gewonnen wurde, ein verschiedener; er schwankt gewöhnlich zwischen 15 und 30 % (8—33 %). Es können selbst die Terpentine eines und desselben Baumes verschiedene Mengen an Terpentinöl aufweisen. Frisch destilliert stellt das letztere eine farblose und leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit dar; altes Terpentinöl besitzt einen scharfen Geruch, der von einem Aldehyd ($C_{10}H_{16}O_3$) herrührt.

Es dürfte hier noch anzuführen sein, daß alle nicht gereinigten Terpentine Holz- und Rindenstückchen, Nadeln, pflanzliche Gewebe, Insekten oder Teile von solchen, sowie auch häufig etwas Sand oder Erde enthalten.

Sämtliche Terpentine sind in Weingeist, Benzin, Terpentinöl, Äther usw. zu mehr oder minder klaren Flüssigkeiten löslich; dicker Terpentin und Lärchenterpentin sind auch in Mono- und Dichlorbenzol löslich. Die Terpentine können auch mit fetten Ölen und Fetten in geschmolzenem Zustande gemischt werden, wobei sich aber beim Erkalten der Terpentin manchmal teilweise oder ganz wieder ausscheidet. Der Siedepunkt der Terpentine ist im Mittel 130 ° C. Das spezifische Gewicht ist gleich 0,856. Manche Terpentine besitzen aber eine größere Dichte; so beträgt dieselbe z. B. bei Kanadabalsam 0,9984 (bei 14,5 ° C).

Von sonstigen Eigenschaften der einzelnen Sorten ist noch zu erwähnen, daß Kanadabalsam stets klar und im frischen Zustande farblos, jedoch älter geworden gelblich erscheint und schließlich erstarrt. Sein Geschmack ist aromatisch und etwas bitter, der Geruch aromatisch, angenehm balsamisch. Er ist der edelste aller Terpentine und unterscheidet sich von letzteren durch sein Lichtbrechungsvermögen. Kartoffelstärkekörnchen werden nämlich in allen Terpentinen undeutlich oder verschwinden darin fast völlig, während sie,

in Kanadabalsam gelegt, mit großer Schärfe hervortreten.

Echter Lärchenterpentin gehört zu den feinen Terpentinen; er ist nach dem Kanadabalsam die feinste Terpentinsorte. Er führt auch den Namen „Venezianischer Terpentin“; es wird aber zur Zeit in der Provinz Venetien kein Lärchenterpentin gewonnen. Früher brachte man allerdings den letzteren häufig über Venedig in den Handel. Die Färbung des Lärchenterpentins liegt zwischen gelblich und bräunlich, jedoch ist er niemals farblos. Er ist frei von allen kristallinischen Einschlüssen; seine meist nur schwachen Trübungen rühren von kleinen eingeschlossenen Luftbläschen und Wassertröpfchen her. In dünnen Schichten klärt er sich schon nach kurzer Zeit von selbst, in größeren Massen allerdings erst nach längerem Lagern. Geklärter venezianischer Terpentin zeigt schwache Fluoreszenz. Der Geruch dieses Terpentins ist terpentinartig und erinnert nebenher an Muskatnuß und Zitrone. Der stets vorhandene bittere Geschmack des Lärchenterpentins soll von einem in den Koniferen aufgefundenen Glykosid, Pinipikrin genannt, herrühren.

Der Straßburger Terpentin ist klar und besitzt einen zitronenartigen Geruch und stark bitteren Geschmack. Er gehört zu den feinen Terpentinsorten und ist dünnflüssiger wie der venezianische Terpentin.

Zirbelkieferterpentin ist hell und durchsichtig; er riecht nach Wacholderöl und besitzt einen balsamischen, etwas bitteren Geschmack. Wegen seiner Durchsichtigkeit wird er zu den feinen Terpentinen gerechnet.

Pistazienterpentin (cyprischer oder Chios-Terpentin) ist weiß oder schwach gelblich und durchsichtig, aber dicker als die gewöhnlichen Terpentine. Er besitzt einen angenehmen Geruch, und sein Geschmack ist scharf und etwas bitter. Chios-Terpentin kommt aber auch als festes, grüngelbes, an der Luft spröde werdendes Harz vor,

welches ca. 9—12 % ätherisches Öl und 83—88 % Harz enthält.

Der wertvollste Bestandteil der Terpentine ist das flüchtige Öl. Die minderwertigen Sorten sind ölarm, die besseren ölreich. Die Ölarmut der Terpentine kann auch künstlich hervorgerufen worden sein.

Verschiedene im Handel befindliche Terpentinsorten, wie sogenannter dicker, goldfeiner und unechter Lärchenterpentin, sind solche Balsame, aus denen man einige Prozente Terpentinöl abdestillierte. Wie schon oben bemerkt wurde, sind die feinen Terpentine klar oder nur schwach getrübt; die von eingeschlossenem Wasser herrührende Trübung kann man schon durch Erwärmen beseitigen.

Die gemeinen Terpentine sind trübe und werden beim Erwärmen noch trüber; die Trübung rührt bei den letzteren Sorten von Abietinsäurekristallen her, mit welchen sie oft so reichlich durchsetzt sind, daß sie körnig erscheinen.

Nachdem der im Handel befindliche sogenannte venezianische Terpentin, welcher eigentlich ein Lärchenterpentin sein soll, oft mit dem billigeren und geringeren gemeinen Terpentin verfälscht wird und außerdem unter obiger Bezeichnung auch sehr häufig Kunstprodukte vorkommen, erschien es wichtig, Mittel ausfindig zu machen, mittels welcher man nicht nur die beiden Terpentine (Lärchen- und gemeiner Terpentin) voneinander unterscheiden, sondern auch die mit dem Namen „Venezianischer Terpentin“ bezeichneten Kunstprodukte als solche erkennen kann.

Hirschsohn hat in dem Verhalten des gewöhnlichen Terpentins zur Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) ein Mittel gefunden, das nicht nur eine tiefere Unterscheidung des Lärchenterpentins von gewöhnlichem Terpentin, sondern bis zu einem gewissen Grade auch den Nachweis des gewöhnlichen Terpentins im Lärchen-

terpentin ermöglichen soll. Man übergießt zu diesem Behufe zunächst eine kleine Menge des gewöhnlichen Terpentins in einem Reagierzylinder mit Salmiakgeist (spezifisches Gewicht 0,96), wobei sich der Terpentin nach und nach in der Flüssigkeit zu einer Milch verteilt. Wird hingegen Lärchenterpentin in der gleichen Weise mit Salmiakgeist behandelt, so bleibt die Flüssigkeit klar. Versucht man den Terpentin mit einem Glasstäbchen zu verteilen, so beobachtet man, wie der Lärchenterpentin sich anfangs, scheinbar ohne Veränderung, wie eine ölige Masse in der wässerigen Flüssigkeit verhält, um bei weiterem Umrühren nach und nach in eine halbfeste, farblose, undurchsichtige Masse überzugehen, wobei die Flüssigkeit nur eine schwache Trübung zeigt; der gewöhnliche Terpentin dagegen zergeht sofort und bildet eine Milch, welche nach kurzer Zeit zu einer Gallerte erstarrt, namentlich, wenn auf 1 Teil Terpentin ungefähr 5 Teile Ammoniakflüssigkeit genommen wurden. Lärchenterpentin mit 50 % gewöhnlichem Terpentin verteilt sich sehr leicht in Salmiakgeist; die Mischung wird nach ca. 5 Minuten fest und beim Einstellen in kochendes Wasser klar; eine Mischung mit 30 % gewöhnlichem Terpentin verteilt sich ebenfalls leicht, wird nach etwa 10 Minuten fest und im Wasserbade klar; mit 20 % gewöhnlichem Terpentin erhitzt, zergeht die Probe ziemlich leicht zu Milch, wird nicht fest, aber im Wasserbade klar. Beimischungen von weniger als 20 % des gewöhnlichen Terpentins können jedoch nur dann nachgewiesen werden, wenn ein unzweifelhaft echter Lärchenterpentin behufs Vergleiches zur Verfügung steht. Ob ein Lärchenterpentin mit gewöhnlichem Terpentin vermischt wurde oder nicht, kann dadurch nachgewiesen werden, daß man zu einem Pröbchen des zu prüfenden Terpentins einen Tropfen Weingeist oder Terpentinöl fügt und dann unter dem Mikroskop betrachtet. Der gemeine,

ölarme Terpentin enthält stets zahlreiche Abietinsäurekristalle, welche bei mikroskopischer Betrachtung an ihrer eigentümlichen, wetzsteinartigen Form erkannt werden; letztere können eine Länge bis zu 0,22 mm erreichen. Lärchenterpentin ist frei von allen kristallinischen Einschlüssen; seine Trübung rührt nur von eingeschlossenen Luftbläschen und Wassertröpfchen her. Auch in anderen ölreichen Terpentinsorten können die Abietinsäurekristalle fehlen; meistens sind sie jedoch in geringer Menge vorhanden.

Nachdem der Straßburger Terpentin in vielen Eigenschaften mit dem Kanadabalsam übereinstimmt, dürfte hier zu erwähnen sein, daß sich ersterer mit Eisessig, Aceton und absolutem Alkohol in allen Verhältnissen mischen läßt, während dies bei Kanadabalsam nicht möglich ist. Die im Handel unter dem Namen „Venezianischer Terpentin" vorkommenden Kunstprodukte sind klare, dickflüssige Balsame, welche sich durch eine Flamme nicht entzünden lassen, während Lärchenterpentin durch eine Flamme entzündbar ist; ferner lösen sie sich ohne Ausnahme in 90 prozentigem Alkohol nicht völlig klar auf, verteilen sich aber in demselben und scheiden sich beim Stehen als Flüssigkeiten ab; beim Schütteln bilden sie mit dem Alkohol Emulsionen. Diese Kunstprodukte besitzen auch einen wesentlich anderen Geruch wie echter Lärchenterpentin.

In neuerer Zeit kommt auch indischer Terpentin (spezifisches Gewicht 0,990) im Handel vor; er stammt von P. longifolia *Roxb.*, ist weiß, undurchsichtig, körnig und sehr klebrig. Bei der Destillation mittels Wasserdampf liefert dieser Terpentin 18,5 % ätherisches Öl; die Ausbeute an Harz beträgt 72—77 %.

d) Verwertung in der Industrie.

Aus Terpentin werden Terpentinöl und Gemeines Harz (gekochter Terpentin, Weißpech oder Wasserharz

und Kolophonium) hergestellt. Terpentin verwendet man ferner besonders wegen seiner Dickflüssigkeit, Klarheit und der Eigenschaft, elastisch zu machen, zur Fabrikation von Firnissen und Lacken. Zur Erzeugung von hellen Lacken und Künstlerfarben dient besonders der Straßburger Terpentin. Terpentin findet auch Verwendung zur Herstellung von Schmelzlacken (Siegellack), von Harzseifen und Kitten. Feine Terpentine benutzt man zu medizinischen Zwecken; es eignen sich zu letzteren Kanadabalsam, cyprischer Terpentin, Lärchenterpentin oder sogenannter venezianischer Terpentin, Straßburger Terpentin und Zirbelkieferterpentin. Man gebraucht jedoch die feinen Terpentinsorten auch in der Technik; sie dienen z. B. zum Auftragen von Lustrefarben auf Porzellan und Metall. Kanadabalsam wird häufig zu optischen Zwecken benutzt, und man verwendet ihn wegen seiner Klarheit auch zum Einschließen mikroskopischer Präparate.

II. Harze.

A. Gewöhnliche Harze.

Zu dieser Gruppe gehören: Gemeines Harz, Benzoëharz, Kopal, Dammar, Drachenblut, Elemiharz, Guajakharz, Mastix, Sandarak, Schellack, die Xanthorrhöaharze; Japanischer Lack.

1. Gemeines Harz.

a) Abstammung und Vorkommen.

Von allen Bäumen, die Terpentin liefern, erhält man auch Harze. Diese Harze werden mit dem Kollektivnamen „Gemeines Harz“ oder „Fichtenharz“ bezeichnet, obwohl letztere Bezeichnung nicht zutreffend ist, da die Harze bekanntlich nicht nur von der Fichte (Picea excelsa), sondern von verschiedenen Koniferenarten, wie Tanne (Abies pectinata), Strandkiefer (P. maritima),

Weißföhre (P. silvestris), Schwarzföhre (P. Laricio) usw. abstammen.

Das gemeine Harz ist teils gewöhnliches Sammelprodukt, teils Kunstprodukt. Ersteres entsteht dadurch, daß die aus den Bäumen fließenden Balsame (Terpentine) das in ihnen enthaltene flüchtige Öl (Terpentinöl) infolge Verdunstens verlieren; letzteres hingegen wird dadurch gewonnen, daß man aus den Terpentinen das flüchtige Öl durch Abdestillieren entfernt. Zu den Sorten des gemeinen Harzes, welche einfach Sammelprodukte sind, gehören der bereits erwähnte Waldweihrauch, das schwedische Kauharz (Tugkadda), das Überwallungsharz der Schwarzföhre, das natürliche Fichtenharz, das Weißföhrenharz (aus Galizien), das Wurzelpech, das Scharrharz, Scharr- oder Scherrpech (französisch: Galipot, Barras; amerikanisch: scrape gum) u. a.

Zu den künstlich gewonnenen Sorten des gemeinen Harzes gehören der gekochte Terpentin (Kolophonium), das Weißpech (Weiß- oder Wasserharz) und das Kolophonium).

b) Gewinnung.

Waldweihrauch ist ein beim Verbrennen angenehm riechendes Harz, welches von jungen Tannen, Fichten und Föhren herabtropft und vom Boden der Nadelholzwälder einfach aufgelesen wird. Schwedisches Kauharz oder Tugkadda sitzt in besonderen Klumpen neben dem gewöhnlichen Harz an den Fichtenstämmen Schwedens und wird eingesammelt. Das Überwallungsharz bildet sich auf den Überwallungen verletzter Äste oder Stämme der bei uns vorkommenden Nadelhölzer; die Entstehung dieses Harzes geht von dem Narbengewebe aus. Besonders werden die Überwallungsharze der Schwarzföhre, der Fichte und Lärche gesammelt. Das natürliche Fichtenharz und Föhrenharz gewinnt man in Baden, im Voigtlande, Siebenbürgen, Schweden, Rußland, Portugal usw.

durch Harzung (Harzungswerkzeuge Fig. 5—7). Über die Harzung wurde teilweise schon bei der Gewinnung des Terpentins berichtet. Im Voigtlande verwendet man zur Harzung das Pechmesser (Pechereisen Fig. 5) und den Pechsack. Mit der Schneide des am ersteren befindlichen Beilchens werden zunächst an den Stämmen herab zwei Einschnitte in einem Abstande von 3 bis 6 cm gezogen. Dann wendet der Pecher sein Werkzeug

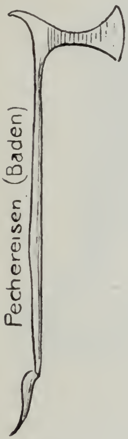


Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.

um, löst oben, so weit er reichen kann, die Rinde zwischen den Einschnitten und spaltet den bezeichneten Streifen Rinde. Die Stämme sind nicht über 60 cm dick, und die Pechrisse ziehen sich als 4—6 cm breite und tiefe Furchen rings um den Baum. Das bald austretende Harz bildet nach und nach ganze Schwarten, welche mit der Spitze des hackenförmigen Teiles des Pechmessers abgekratzt und in die Pechsäcke gebracht werden. Aus letzteren schüttet man das Harz in sehr große, deckel- und bodenlose Schachteln aus Fichten-

rinde (Mästen genannt). Statt des Bodens wird eine Lage Fichtenreiser verwendet; letztere verkleben sich sofort durch das hineingeschüttete Harz und bilden so eine haltbare Unterlage. Schließlich bringt man das gewonnene Pech zum Versieden in die Pechhütte.

Von anderen Harzungsverfahren soll hier die neue Methode der Harznutzung von Professor H. Mayer näher beschrieben werden. H. Mayer beabsichtigt mittels seines Verfahrens die Verdampfung der flüchtigen Kohlenwasser-





Fig. 8. Fig. 9.
Rindenschäler
Flächen- Seitenansicht.

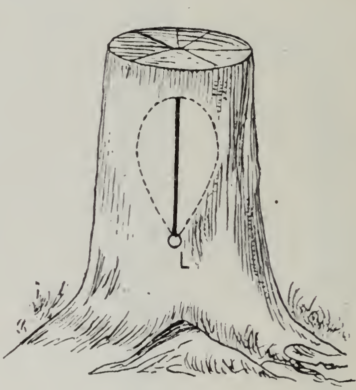


Fig. 10.

stoffe des Harzes, die Verunreinigung desselben bei der Nutzung und die Wertsbeschädigung des angeharzten Stammes zu verhindern. Es wird zu diesem Behufe zunächst mit dem Zentrumsbohrer etwa 30 cm über dem Boden, an der Südostseite des Stammes, schief nach oben ansteigend, ein Loch (*L* Fig. 10) von dem Durchmesser der anzubringenden Ausflußrinne durch die Rinde bis in das Holz hineingebohrt.

Von dem Loche ausgehend, wird ein ca. 50 cm langer, vertikaler Einschnitt in die Rinde mit der Axt gemacht, worauf dann die Rinde, da man die Operation

im Frühjahre vornimmt, zu beiden Seiten des Einschnittes von dem Holze mit Hilfe des beim Rindenschälen der Fichten üblichen langgestielten Schäleisens (Fig. 8 und 9 zeigen die Flächen- und Seitenansicht desselben) losgelöst wird, jedoch so, daß die Rinde selbst nirgends einreißt; dabei soll die Trennungsfläche eine etwa herzförmige Gestalt haben (Fig. 10). Mit demselben Instrument werden unter der Rinde etwaige Weichholzpartien abgeschabt. Durch Einschieben gefalteter Blechstreifen

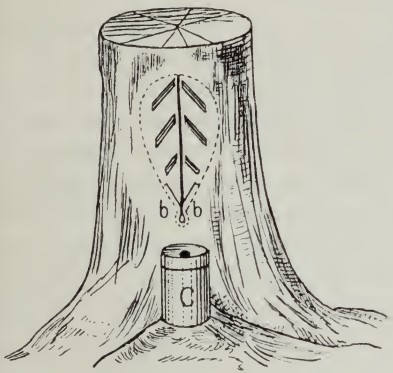


Fig. 11.

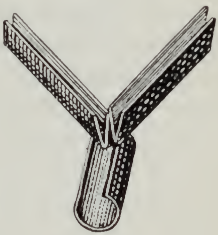


Fig. 12.

von verschiedener Länge, in der in Fig. 11 (*b b*) angedeuteten Lage, soll verhindert werden, daß die Rinde sich wieder an das Holz anlegt und die Überwallung bzw. Zusammenheilung eintritt; zugleich wird hierdurch der ausfließende Terpentin von der Rindenspalte hinweg seitlich in eine gemeinsame Bahn gelenkt. Die beiden untersten Blechrinnen schiebt man von der Rindenspalte aus so unter die Rinne, daß ihre Endspitzen in die Ausflußrinne einmünden, wie Fig. 12 zeigt.

Alle Blechrinnen können der Stammperipherie entsprechend gekrümmt und dem Abstande der Rinde vom Holze gemäß zusammengedrückt werden.

Zum Auffangen des abfließenden Terpentins dient

ein Gefäß mit trichterförmigem Deckel und kleiner Öffnung in demselben (Fig. 11 *C*). Auf diese Weise dürfte eine Verunreinigung des Harzes und eine Verdampfung des flüchtigen Öles fast gänzlich ausgeschlossen sein. Die durch die Blechstreifen aufgebuckelte Rinde verhindert sodann, daß vom Stamme herabfließendes Regenwasser sich in das Sammelgefäß ergießt; es läßt sich wenigstens durch Ablösen einiger Borkenschuppen ein Weg für das Regenwasser rechts und links der Lache (Lachte) bahnen.

Um diese Vorteile auch für die folgenden Jahre nicht entbehren zu müssen, empfiehlt es sich, die entbehrlich gewordenen tieferen Blechrinnen zu beseitigen, die Rindenspalte zu verlängern und die verlassenen tieferen Rindenpartien wieder an den Stamm festzunageln. Hierdurch wird es auch möglich sein, die ganze Ausflußvorrichtung dem Aufrücken der subvertikalen Lache entsprechend höher zu verlegen, wobei auch das Gefäß an zwei Nägeln aufgehängt und emporgerückt werden kann. Um an starkborkigen Kiefern, Lärchen oder Douglastannen dieses Verfahren einzurichten, wird es notwendig sein, die Borkenschuppen teilweise zu entfernen. Die bei der Harznutzung der Rinde beraubten Holzpartien verkienen. Nach der oben geschilderten Methode wird die Verkienung eine mangelhafte bleiben müssen; bei den nach den bisherigen Verfahren geharzten Kiefern ist dieselbe aber eine so vollständige, daß die harzdurchtränkten Stücke als Zündspäne sehr geschätzt sind.

Es dürfte zu erwähnen sein, daß man die großen Mengen von Fichtenharz (von Fichten, Tannen und Föhren), welche unsere Industrie verarbeitet, meist durch Einsammeln jenes Harzes gewinnt, das aus den Bäumen infolge zufälliger Verletzungen von selbst ausfließt und an der verletzten Stelle fest wird oder auch zu Boden fällt. Es gehört hierher auch das durch Ein-

trocknen des freiwillig ausfließenden Terpentins gebildete galizische Weißföhrenharz und das Wurzelpech, welches sich an den Wurzelästen der Fichten dicht unter der Rinde anhäuft. Ersteres wird in Galizien, letzteres in Böhmen (z. B. bei Karlsbad) gesammelt. Ausgenommen von den eben erwähnten durch Sammeln gewonnenen Harzmengen sind nur jene Quantitäten von Föhrenharz (Kiefernharz), welche man von der Schwarzföhre (Niederösterreich), der Seestrandkiefer (Frankreich, Portugal und Griechenland) und der Sumpfkiefer (Nordamerika) gewinnt.

Unter Scharrharz, Scherr- oder Scharrpech (Galipot, Barras, scrape gum) versteht man jene Harzmassen, welche an den Wundflächen der Stämme hängen bleiben. Sie entstehen dadurch, daß der gegen das Ende der Harzungsperiode sich ansammelnde Terpentin trocken wird. Gekochten Terpentin gewinnt man aus Terpentin durch Abdestillieren des flüchtigen Öles; man bedient sich dieser Bezeichnung nur mehr selten und gebraucht meist den Namen „Kolophonium“ an Stelle von „gekochter Terpentin.“ Kolophonium wird aus Rohharz oder gekochtem Terpentin dadurch gewonnen, daß man diese Körper so lange schmilzt, bis sie klar geworden sind. Weißpech (Weiß- oder Wasserharz) gewinnt man in der Weise, daß in schmelzendes Harz (Kolophonium oder Rohharz) Wasser eingerührt wird; es nimmt infolge dieses Verfahrens das Harz eine weiße, glänzende Färbung an, weshalb man es dann Weißpech nennt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Im allgemeinen besitzt das gemeine Harz dieselbe Zusammensetzung wie der Terpentin. Die Verschiedenheit beider Produkte besteht darin, daß der Terpentin eine erhebliche Menge von Terpentinöl enthält, wodurch ein Teil seiner harzigen Bestandteile in Lösung gehalten

wird, während das gemeine Harz kein oder nur eine geringe Menge von Terpentinöl enthält.

Das gemeine Harz entsteht dadurch, daß aus dem Terpentin die flüchtigen Bestandteile entweder freiwillig abdunsten oder auch durch Abdestillieren entfernt werden. Durch Erhitzen des gemeinen Harzes bildet sich das wasserfreie, amorphe Kolophonium. Letzteres stellt das wasserfreie Harz des Terpentins dar. Im gemeinen Harz sind immer Harzsäuren (im kristallinischen und amorphen Zustande) und Resene vorhanden. Außerdem finden sich in demselben ätherisches Öl, Bitter- und Farbstoff und verunreinigende Substanzen vor. In den Harzen der Familie der Abietineen wies man bis jetzt zwei charakteristische Säuren nach, Abietinsäure (Sylvinsäure) und Pimarsäure. Beide Säuren sind isomer, entsprechend der analytischen Formel $C_{10}H_{14}O$, die Pimarsäure speziell der Formel $C_{40}H_{56}O_4$ $(4 \times C_{10}H_{14}O)$; sie unterscheiden sich voneinander durch die Kristallform, den Schmelzpunkt, die Ammoniaksalze und ihr spezifisches Drehungsvermögen. Die Abietinsäure bildet mit Ammoniak eine nicht destillierende gelatinöse Seife, die Pimarsäure hingegen ein saures Ammoniaksalz, welches schön in Nadeln kristallisiert. Abietinsäure wird bei ca. 145° C weich und schmilzt bei 161—162° C; Pimarsäure erweicht bei 120° C und schmilzt bei 149° C. Abietinsäure und Pimarsäure werden beim Schmelzen teilweise zersetzt, indem Kohlensäure, brennbare Dämpfe und Harz entstehen; die einmal geschmolzenen und erstarrten Säuren schmelzen beim zweitmaligen Anwärmen viel tiefer als das erstemal. Abietinsäure findet sich im amerikanischen Kolophonium, im Stammharze der Fichte und der Weymouthskiefer sowie im Wurzelharze der Weißföhre; Pimarsäure kommt im Galipot sowie im Stammharze der Weißföhre vor.

Seither wurde angenommen, daß das Kolophonium ein Anhydrid der Abietinsäure sei; dies erwies sich aber

als unrichtig. Man fand in neuester Zeit, daß im Kolophonium Harz und Kristalle (von Harzsäure) bereits vorgebildet vorhanden sind; bei der Einwirkung des Alkohols behufs Herstellung der Säure wird das Harz nur erweicht, und es kann dann die Kristallisation der Säure leichter stattfinden. Es wird ferner jetzt angenommen, daß in den Terpentinbalsamen Harzsäuren und ätherische Öle nebeneinander und nicht eines aus dem anderen entstehen.

Nach P. Klason und J. Köhler ist das am meisten vorkommende selbstgeflossene Fichtenharz eine nicht durchscheinende, zähe und klebrige Masse, welche aus der Wunde des Baumes hervorgequollen ist. Diese Masse erscheint graugelb gefärbt, und sie ist bisweilen, besonders bei älterem Harze, von kleinen roten Körnern durchsetzt, die ihm eine rötliche Farbe erteilen. Dieses Harz in seinen verschiedenen Abarten wird immer in der wärmeren Jahreszeit gebildet (sogenanntes Sommerharz). Es gibt aber noch eine andere Art Fichtenharz, welches im Winter und Frühling (bis April) eingesammelt wird (Winterharz) und wesentlich andere Eigenschaften aufweist. Bei der Vakuumdestillation von dem in Petroleumäther löslichen Teile des Sommerharzes, das wahrscheinlich aus denselben Säuren, wenn auch in anderen Verhältnissen als im Winterharz besteht, wurden insomere, in jeder Beziehung stabile Säuren erhalten. Die eine davon dreht etwa $[\alpha]_D = -60^0$ und schmilzt bei 198—199 ^{0} C. Wahrscheinlich ging diese Säure aus der stark linksdrehenden, im Winterharze befindlichen Säure hervor. Die zweite von den Säuren im Winterharze findet sich als eine aus dem Destillat erhaltene isomere, rechtsdrehende Säure wieder. Diese Säure ist leichter löslich als die erwähnte linksdrehende. Die durch Erhitzen veränderten Säuren werden als Kolophonsäuren, die linksdrehenden als α-, die rechtsdrehenden als β-Kolophonsäure bezeichnet. Die ursprünglichen im

5*

Harze vorkommenden, physikalisch wie chemisch mehr aktiven Säuren nennen die Verfasser „Sapinsäuren“. Die früher aus Fichten- und Föhrenharz wie auch aus amerikanischem Kolophonium dargestellten Säuren, wie Abietinsäuren, Silvinsäure, Pininsäure und vielleicht auch Kolopholsäure, sind wahrscheinlich alle Mischungen von obengenannten Kolophon- und Sapinsäuren. Man könnte die α- und β-Kolophonsäure auch als α- und β-Abietinsäure bezeichnen. Dann würde man sie aber mit den gleichbenannten Säuren von Tschirch verwechseln. Die α- und β-Kolophonsäuren sind isomorph; sie kristallisieren in willkürlichen Verhältnissen, völlig einheitliche Kristalle bildend. Die Sapinsäuren werden vorzugsweise leicht oxydiert, und die dabei entstandene Säure, $C_{20}H_{30}O_3$, nimmt weiter Sauerstoff auf, so daß eine ganze Reihe oxydierter Säuren entstehen kann. Beim Einsammeln des oben erwähnten Winterharzes wurde beobachtet, daß die Harzsäuren in diesem Harze nicht aus Terpenen (wenigstens mit bis jetzt bekannten Eigenschaften) entstehen. Das Drehungsvermögen des Winterharzes ist viel stärker als dasjenige des Sommerharzes. Es scheint auch, daß der Terpentingehalt des Sommerharzes die Oxydation der Harzsäuren beschleunigt. Sommerharz enthält gewöhnlich wenigstens 50 % oxydierte Harzsäure.

Kolophonium ist in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Mono- und Dichlorbenzol, Azeton, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl vollständig und in Petroläther fast ganz löslich. In Benzin löst sich das Kolophonium nur unvollständig auf; die in Benzin unlöslichen Anteile sind als die durch Sauerstoff veränderten Harzsäuren (oxydierten Harzsäuren) erkannt worden. In Chloralhydratlösung lösen sich Kolophonium und alle übrigen Koniferenharze vollkommen auf. Mit Ölen, Fetten und Lackharzen kann das Kolophonium zusammengeschmolzen werden; mit Ölen erhält man klare Mischungen. Leicht-

siedende Mineralöle sind aber mit Kolophonium schwer mischbar.

Das natürliche Fichten- und Föhrenharz kommt in halbweichen bis harten, meist gelblichen oder bräunlichen Massen vor; seine gleichartige Grundmasse ist reichlich von kristallisierter Harzsäure durchsetzt. Sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 0,985 und 1,043. Es besitzt einen eigentümlichen, terpentinartigen Geruch und einen bitteren Geschmack.

Das Wurzelpech ist spröde und hart, schwefelgelb, stellenweise rötlich und reich an kristallisierter Harzsäure. Längere Zeit an der Luft gelegene Stücke sind fast ohne Geruch; es macht sich jedoch ein solcher bemerkbar, wenn man es mehrere Wochen in verschlossenen Räumen aufbewahrt. Der Geschmack des Wurzelpeches ist bitter.

Das reichlich mit Kristallen durchsetzte Überwallungsharz der Schwarzföhre bildet entweder Krusten oder knollenförmige Stücke. Frisch ist es gelblich und glänzend, wird jedoch später matt und rötlich. Sein Geruch ist angenehm, und es schmeckt nicht bitter, sondern aromatisch.

Das Überwallungsharz der Fichte ist reich an Kristallen und meist aus weißen, gelben und braunen Massen zusammengesetzt; nur manche Partien erscheinen gleichartig. Es schmeckt aromatisch und riecht angenehm.

Das Überwallungsharz der Lärche enthält wenig kristallisierte Einschlüsse, aber es ist reich an ätherischem Öl; seine Grundmasse ist entweder gleichartig oder rotbraun und gelb marmoriert.

Waldweihrauch bildet kleine weißliche, gelbliche oder rötliche Körnchen; er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Fichtenharze nur durch einen etwas weniger terpentinartigen Geruch. Beim Verbrennen des Waldweihrauches macht sich ein angenehmer Geruch bemerkbar.

Das in Klumpen vorkommende schwedische Kauharz (Tugkadda) unterscheidet sich äußerlich wenig von gewöhnlichem Fichtenharz.

Das Scharrharz (Galipot, Barras) bildet meist dunkelgelb gefärbte, matte Stücke.

Gekochter Terpentin ist schmutzig-gelb, völlig undurchsichtig, mehr oder weniger weich, in der Kälte aber spröde; bei längerer Aufbewahrung wird er allmählich fester und erscheint dann an der Außenseite bräunlich durchscheinend. Man bezeichnet jetzt den gekochten Terpentin (wie bereits erwähnt wurde) auch als Kolophonium. Gekochter Terpentin enthält nur wenig Wasser. Reich an Wasser ist hingegen das Weiß- oder Wasserharz, meist Weißpech genannt, welches sich vom gekochten Terpentin durch seine poröse Beschaffenheit und seine fast weiße Farbe unterscheidet. Im Innern ist dieses Harz matt und brüchig; durch die Handwärme wird es weich. Die nahezu weiße Färbung läßt sich durch das reichliche Auftreten fein verteilten Wassers genügend erklären. Beim Liegen an der Luft überzieht sich das Weißharz mit einer dunklen, transparenten Schicht, deren Poren nicht mit Wasser, sondern mit Luft erfüllt sind. Infolgedessen sintert die Harzmasse zusammen.

Kolophonium erscheint glasglänzend, farblos (raffiniertes), weingelb bis dunkelschwarzbraun. Die Färbung hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Abstammung ab. Das Kolophoniumpulver ist weiß oder nur schwachgelb bis grau; letzteres ist der Fall bei den dunkelsten Sorten. Das Kolophonium erweicht schon unter 70° C; es schmilzt bei Temperaturen von 100 bis etwa 130° C. Über die Löslichkeitsverhältnisse wurde schon berichtet. Die besten Sorten des Harzes sind völlig kristallfrei; hingegen lassen sich in den geringeren mitunter noch Kristalle nachweisen. Das spezifische Gewicht des Kolophoniums wird im Mittel zu

1,100 (bei 15 ⁰ C) angenommen; es gibt aber Sorten, die nur ein spezifisches Gewicht von 1,07 besitzen. Kolophonium ist mithin immer etwas schwerer wie Wasser. Mit Alkalien bildet das Kolophonium weiche Harzseifen. Letztere (harzsaures Kalium bzw. Natrium) sind in Wasser leicht löslich und schäumen mit demselben.

d) Verwertung in der Industrie.

Gemeines Harz und Kolophonium finden die ausgedehnteste Anwendung zu Firnissen und zur Erzeugung ordinärer Schmelzlacke (Packlack, Flaschenlack). Das Kolophonium dient im letzteren Falle als billiger, teilweiser Ersatz des Schellackes. Kolophonium wird auch zur Darstellung geschätzter Kitte, zum Auskitten von Wasserbehältern, zum Pichen von Bierfässern, zum Abhalten von Feuchtigkeit, mit Beimischung von Sand, Ziegelmehl und Kalk, benutzt. Man gebraucht ferner das Kolophonium zur Herstellung von Harzseifen sowie zur Bereitung des sogenannten Harzleimes, der zum Leimen des Papiers verwendet wird. Harzseifenlösung, gemischt mit gequelltem Leim und dann bis zur Auflösung erwärmt, dient als Firnis für Golddruck; man fügt dem Firnis gewöhnlich noch Glyzerin bei. In Mischung mit Fettseifen können die Harzseifen auch zu harten Seifen mitverarbeitet werden. Kolophonium findet als Pulver Anwendung, um bei Maschinen und anderen Apparaten die Reibung zu vergrößern; in derselben Form gebraucht man es auch in der Heilkunde.

Behufs Darstellung von Maschinenschmieren sowie zur Bereitung verschiedener Artikel (Kunstkien usw.) und Präparate (Bodenwachs, Raupenleim, Salben, Pflaster) wird das Kolophonium nicht selten verwendet. Das Kolophonium dient in gehärtetem Zustande als Ersatz für Kopal. Es wird zu diesem Zwecke mit Zinkoxyd (bzw. auch Blei-, Eisen- und Manganoxyd) auf trockenem

Wege behandelt. Man setzt das Zinkoxyd in pulverisierter Form den bis zur Annahme einer dickflüssigen Konsistenz geschmolzenen Harzen (Kolophonium und andere geeignete Harze) in Mengen von 2,5 bis meist 15 % zu; dann wird unter beständigem Umrühren und allmählichem Erhöhen der Temperatur auf ca. 185 ° C erhitzt und so die chemische Reaktion herbeigeführt. Das derart hergestellte Produkt führt den Namen „Zinkoxydhartharz“. Kolophonium und andere Harze kann man auch noch nach anderen Verfahren, über welche später berichtet werden soll, härten und dann wie Kopal oder Bernstein benutzen. Einen Bestandteil der Druckerschwärze aus Steinkohlenteer bildet auch das Kolophonium. Scharrharz dient zur Erzeugung von Leuchtgas. Kolophonium liefert bei der trockenen Destillation eine große Anzahl verschiedener Produkte. Von letzteren sollen hier, außer zu Heiz- und Leuchtzwecken verwendbaren Gasen und Wasser (Sauerwasser), die Harzessenz oder das Pinolin, die Harzöle (Blond-, Blau- und Grünöl) und der pechartige Rückstand (event. koksartige Substanz) erwähnt werden. Aus dem Sauerwasser bereitet man Essigsäure. Über alle genannten Harzprodukte wird eingehend bei dem Abschnitt „Harzindustrie“ berichtet werden.

2. Benzoë.

a) Abstammung und Vorkommen.

Das Benzoëharz stammt von Styrax Benzoïn *Dryander* (Benzoïn officinale *Hayne*), einem zur Familie der Styraceen gehörenden Baume, dessen Verbreitung sich über einen großen Teil Hinterindiens, namentlich Cambogia, Siam und Cochinchina, erstreckt. Ferner ist der Benzoëbaum auf Sumatra, Java und Borneo heimisch.

Die Hauptmasse der Benzoë liefert Sumatra, besonders die Küste von Palembang; aber auch in den genannten hinterindischen Ländern gewinnt man jetzt

infolge besserer Kultur viel Harz. Auch Brasilien produziert Benzoë, die ebenfalls vom Benzoëbaume (Styrax Benzoïn) herrührt. Ferner betreiben in neuerer Zeit die Engländer auf Singapore die Benzoëgewinnung. Die Bäume werden dort kultiviert.

Im Handel unterscheidet man vier Sorten, nämlich: Siambenzoë in Tränen, Siambenzoë in Massen (Mandelbenzoë), gemeine Benzoë (Kalkuttabenzoë) und Sumatrabenzoë oder Penangbenzoë.

b) Gewinnung.

Um die Benzoë zu gewinnen, werden die Benzoëbäume vom 5. bis 7. Lebensjahre an jedes Jahr mehrmals (vier- bis fünfmal) meist von der Krone an schief nach unten hin angeschnitten, worauf der Balsam ausfließt und bald an der Luft erhärtet. Eine geringe Menge Harz fließt auch freiwillig aus. Die besten Produkte gewinnt man durch Anschnitt aus jungen Bäumen (in den ersten drei Jahren der Benutzung), und die Bäume liefern ca. 12 Jahre hindurch anfangs weißlich, dann gelb und schließlich etwas dunkler gefärbtes Harz. Letzteres besitzt nur mehr einen schwachen Geruch. Nach ca. 20 Jahren werden die Benzoëbäume gefällt und ihres ganzen ausgeschiedenen Harzes beraubt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Siambenzoëharz besteht aus einem Gemenge von Benzoësäurebenzoresinolester und Benzoësäureresinotannolester und Benzoësäureester; ferner enthält es freie Benzoësäure, Vanillin und holzige Verunreinigungen.

Die Sumatrabenzoë besteht zum weitaus überwiegenden Teile aus Zimmtsäuresumaresinotannolester und wenig Zimmtsäurebenzoresinolester; ferner sind freie Benzoësäure, freie Zimmtsäure, Vanillin, Zimmtsäurephenylpropylester, Zimmtsäurezimmtester oder Styrazin, Styrol, Zimmtsäurebenzyläther, Spuren von Benzol

und Benzaldehyd und holzige Verunreinigungen vorhanden.

Das Reinharz (Benzoresin; siehe oben) ist aus Zimmtsäuresumaresinotannolester, $C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_9H_7O$ (zu 92,6 %), und Zimmtsäurebenzoresinolester, $C_{16}H_{25}O_2 \cdot C_9H_7O$ (zu 7,4 %), zusammengesetzt. In Siambenzoë soll keine Zimmtsäure vorkommen; von der Sumatrabenzoë enthalten die geringeren Sorten mehr Zimmtsäure wie die feineren, während ihr Gehalt an Benzoësäure vermindert erscheint.

Benzoë in Tränen (Siambenzoë) schmilzt bei 75 ° C; Siambenzoë in Massen und andere Benzoësorten schmelzen bei 80—95 ° C. In Alkohol löst sich Benzoë vollständig mit Hinterlassung von Unreinigkeiten; in Äther, ätherischen und fetten Ölen ist sie nur teilweise löslich; Siambenzoë löst sich in Schwefelkohlenstoff bei gelinder Wärme bis auf einen geringen Anteil auf, Sumatrabenzoë hingegen gibt an Schwefelkohlenstoff fast nur Benzoësäure ab.

Um nachzuweisen, ob zur Herstellung von Benzoëtinktur (weingeistige Lösung der Benzoe) Siam- oder Sumatrabenzoë verwendet wurde, dampft man einige Kubikzentimeter der Tinktur bei ca. 60—70 ° C ein und erwärmt hierauf den Rückstand mit Kaliumpermanganatlösung; ist Sumatrabenzoë benutzt worden, so macht sich hierbei ein Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar, während bei der zimmtsäurefreien Siambenzoe kein solcher Geruch auftritt.

Die Benzoësäure in Tränen bildet unregelmäßige, tränenförmige oder platte und schwach gewölbte, anfangs weiße, später aber außen gelbliche, rötliche bis braunrötliche, innen jedoch meist noch milchweiße Stücke, welche einen Durchmesser von 3 und 4 cm und auch darüber erreichen. Sie riecht angenehm vanilleartig und schmeckt aromatisch, aber etwas süßlich und kratzend.

Benzoë in Massen besteht aus hellen Körnern, die

durch eine braunrote, stark glänzende Harzmasse verbunden sind. Nachdem Grundmasse und Körner (Tränen) in wechselndem Verhältnisse vorkommen, nimmt diese Benzoë beim Überwiegen der ersteren eine kolophoniumähnliche Beschaffenheit an und erscheint dann oft von ziemlich großen Poren durchsetzt, während sie sonst körnig aussieht. Enthält die Benzoë in der rötlichbraunen feinkörnigen Grundmasse viele glattbegrenzte, runde, gleichartige Körner oder Mandeln (0,5—1 cm lang), so heißt sie Mandelbenzoë; die beste Sorte dieser Benzoë stammt aus Siam. In den Mandeln können öfters Kristalle nachgewiesen werden. Die im allgemeinen meist dunkler gefärbte (schmutzigbraun) und minder reine Kalkuttabenzoë (gemeine Benzoë) kommt in großen Blöcken in den Handel und führt deshalb auch den Namen „Blockbenzoë“. An den Blöcken lassen sich außen noch Eindrücke des Verpackungsmateriales wahrnehmen. Die Sumatrabenzoë oder Penangbenzoë kommt als gemeine Benzoë in Kübeln oder Kisten (ohne Abdrücke) in den Handel. Sie besitzt einen storaxartigen Geruch, ist oft fast schokoladenbraun gefärbt und enthält besonders in den oberen Schichten zahlreiche Mandeln; in letzteren und in der Grundsubstanz finden sich Kristalle vor.

Singaporebenzoë riecht angenehm, vanilleartig; sie ist in ihrer besten Sorte eine Art von Mandelbenzoë. Es dürfte hier noch zu bemerken sein, daß die Benzoësorten beim Erhitzen (siehe oben) unter Verbreitung eines starken, angenehmen Geruches und weißer, stark zum Husten reizender Dämpfe (Benzoësäure) schmelzen.

d) Verwertung in der Industrie.

Die Benzoë findet technische und medizinische Anwendung. Wegen ihres angenehmen Geruches benutzt man sie in der Parfümerie; sie dient zur Anfertigung wohlriechender Pomaden und Essenzen usw. Auch ver-

wendet man sie zur Reinigung der animalischen Fette, die zur Aufnahme von Blütengerüchen bestimmt sind. Sie wird ferner benützt zur Darstellung von Benzoësäuren, welche man durch Sublimieren aus Benzoëharz erhält. Benzoësäure findet nicht nur in der Medizin, sondern auch in der Technik, beim Zeugdruck und in der Anilinfarbenfabrikation (Anilinblau u. a.) Anwendung. Bei der Bereitung von weingeistigen Lacken und Firnissen wird Benzoë zur Parfümierung benutzt. Benzoë ist auch in jenen Körpern enthalten, die man zur Anfertigung photographischer Negativlacke verwendet. In der Medizin wird sie schon seit langer Zeit zur Herstellung von Benzoëtinktur (weingeistige Auflösung von Benzoëharz) gebraucht.

3. Die Kopale.

a) Abstammung und Vorkommen.

Unter dem Namen Kopal (Copal) faßt man eine Gruppe harter, zum Teil erst bei hoher Temperatur schmelzender und bezüglich des Aussehens im allgemeinen dem Bernstein sich nähernder Harze zusammen, welche meistens auch große Widerstandsfähigkeit gegen die gewöhnlichen Harzlösungsmittel aufweisen.

Die Abstammung und Herkunft der Kopale konnte bis jetzt nur teilweise ermittelt werden. Einige Kopalsorten gewinnt man direkt von den Stammpflanzen, andere werden aus der Erde gegraben. Bei denjenigen der letzteren Sorten, welche man in der unmittelbaren Nähe von solchen Pflanzen auffand, die den ausgegrabenen Produkten ganz ähnliche Harze produzieren, ließ sich die Abstammung mit Sicherheit feststellen. Manche Kopale, namentlich die westafrikanischen, welche als rezent-fossile Harze im Boden liegen, werden aber an Orten angetroffen, wo man sie auf bestimmte Stammpflanzen nicht mehr beziehen kann, da letztere zugrunde gegangen sind.

Der Sansibarkopal stammt von Trachylobium mossambicense *Klotsch*, einer zur Familie der Leguminosen (Hülsengewächse) gehörenden Pflanzenart her, welche auf der Insel Sansibar und an der Sansibarküste wächst. Über die Abstammung des Sansibarkopals wurde man dadurch unterrichtet, daß man im gegrabenen Sansibarkopal Blätter, Blüten und Blütenknospen der erwähnten Pflanzenart auffand.

Im Handel unterscheidet man drei Sorten dieses ostafrikanischen Kopals, nämlich Baumkopal (im europäischen Handel nicht vorkommend), Chakazzi und echter gegrabener Sansibarkopal.

Den Baumkopal erhält man direkt aus dem Stamme und den Ästen von Trachylobium mossambicense; der Chakazzi wird im Boden an Stellen angetroffen, wo heute noch der Kopalbaum (T. mossambicense) vorkommt; den echten Sansibarkopal findet man mehr oder minder tief im Boden, an freien Stellen, an welchen der erwähnte Baum längst zugrunde gegangen ist.

Der Kopal von Mosambique, der Lindikopal und wahrscheinlich auch der Kopal von Madagaskar (von der Insel Madagaskar) stammen ebenfalls von Trachylobium mossambicense.

Von den westafrikanischen Kopalsorten gelang es nur bezüglich des jungen Sierra-Leonekopals und des weißen Kongokopals, die Abstammung mit Sicherheit nachzuweisen. Sierra-Leonekopal (junger) stammt von Guibourtia copallifera *Benn.* und Kongokopal (weiß) von Copaïfera Demeusii *Harms*, zwei zur Familie der Leguminosen gehörenden Baumarten, welche in Sierra-Leone (Westafrika) und am Kongo vorkommen.

Der Kauriekopal stammt von den Dammaraarten, Dammara australis und D. ovata; erstere Baumart wächst in Neuseeland und liefert das neuseeländische Kaurieharz; von letzterer, die auf den Gebirgen des nordöstlichen Neukaledonien heimisch ist, erhält man

den neukaledonischen Kauriekopal. Beide genannte Pflanzenarten gehören der Familie der Pinaceen (Araucarieen) an. Zu letzterer Familie gehört auch die Art Dammara orientalis, von welcher der Manilakopal gewonnen wird. D. orientalis ist ein sehr harzreicher Baum, der auf den Sundainseln, den Molukken und den Philippinen wächst. Der südamerikanische Kopal stammt namentlich von Hymenaea Courbaril *L.* her; es ist dies eine zur Familie der Leguminosen gehörende Pflanzenart, welche in Guayana, Venezuela und Brasilien (Provinz Amazonas) vorkommt. Der südamerikanische Kopal führt deshalb auch den Namen „Hymenaeakopal".

Von den im Handel vorkommenden Kopalen sind erwähnenswert: Sansibarkopal, Lindikopal, Madagaskarkopal und Kopal von Mosambique als ostafrikanische Sorten; Weiß- und Rot-Angolakopal, Weiß- und Gelb-Benguelakopal (Lissabonkopal), Kongokopal, Loangokopal, Sierra-Leonekopal, Kieselkopal von Sierra-Leone und Kamerunkopal als westafrikanische Sorten; Manilakopal, Borneokopal (Pontianakkopal) und Javakopal als südostasiatische, von den Sundainseln, den Philippinen und den Molukken in den Handel gebrachte Sorten; Kauriekopal von Neuseeland und Neukaledonien; Demerarakopal aus Britisch-Guayana, Angosturakopal aus Venezuela und südamerikanischer Kopal (Brasilkopal) aus Brasilien.

b) Gewinnung.

Von den im Handel befindlichen ostafrikanischen Kopalsorten werden Sansibarkopal, Mosambiquekopal und Lindikopal aus der Erde gegraben. Zu diesem Behufe teilen die Kopalgräber unter sich den Boden in Parzellen ein und prüfen letztere auf ihre Ertragsfähigkeit, indem sie an verschiedenen Stellen Löcher von ca. $1/2$ m Tiefe in den Boden graben. Wenn das Ergebnis günstig ist, so wird die ganze Parzelle bis zu einer Tiefe von nahezu 1 m vollständig abgegraben, und man sammelt

dann die aus jungem Kopal (Chakazzi) und fossilem Kopal bestehenden Stücke. Letzterer (der reife Kopal) liegt tiefer im Boden wie der erstere. Von dem gesammelten Kopal wird das fossile Harz ausgesucht; denn gewöhnlich kommt nur dieses in den Handel. Man exportiert jedoch in neuerer Zeit auch Chakazzi (junger Kopal). In ähnlicher Weise wird an der Küste von Mosambique und in Lindi (Deutsch-Ostafrika) der Kopal durch Ausgraben gewonnen. Madagaskarkopal erhält man auf der Insel Madagaskar teils direkt von den Bäumen, auf deren Zweigen sich derselbe in Form von Tropfen vorfindet, teils gewinnt man diesen Kopal durch Ausgraben unter den Bäumen, in einer Tiefe bis zu 1 m.

Bemerkenswert dürfte hier sein, daß man aus dem deutsch-ostafrikanischen Kolonialgebiete auch junge Kopale (wie gelben und weißen Baumkopal von Lindi) einführt. Vorerst sind diese Kopale für den Handel noch von untergeordneter Bedeutung.

In Westafrika, wo die Kopale in den jüngsten Erdschichten massenhaft vorkommen, werden sie durch die Eingeborenen aus der Erde gelesen. Angola (mit Benguela), woher der Angola- und Benguelakopal stammt, welcher die Hauptmenge des im Handel befindlichen westafrikanischen Kopales ausmacht, ist eine portugiesische Kolonie zwischen dem 5. und 16. ^{0} südlicher Breite und südlich der Kongomündung. Der Kongokopal kommt aus dem Kongostaate. Man bezeichnet vorgenannte Sorten auch als Nieder- oder Südguineakopal. Von der englischen Kolonie Sierra-Leone (zwischen dem 6. und 10. ^{0} nördlicher Breite) werden der Sierra-Leonekopal und der Kieselkopal nach Europa und Amerika ausgeführt. Die Kopale von Loango und Gabon exportiert man hauptsächlich nach Frankreich, den Accrakopal (von der westafrikanischen Goldküste, ca. 5. ^{0} nördlicher Breite) nach England; Kamerunkopal, besonders vom

nördlichen Kamerungebiete, kommt jetzt auch häufig im Handel vor.

Man gewinnt alle diese Kopale (wie schon erwähnt wurde) durch Ausgraben und Auslesen der Harze aus der Erde. Der rote Angolakopal wird häufig im Boden in einer Tiefe bis zu 4 m gefunden. Den Sierra-Leonekopal erhält man von dem Baume „Guibourtia copallifera" (siehe oben) in ähnlicher Weise wie das Fichtenharz. Sowohl die ostafrikanischen wie die westafrikanischen Kopalsorten werden, bevor man sie in den europäischen oder amerikanischen Handel bringt, geschält und gewaschen. Das Entschälen und Waschen der ostafrikanischen Kopale führt man entweder sofort in den europäischen Niederlagen an der ostafrikanischen Küste oder in einigen Hafenstädten Europas und Nordamerikas aus. Es werden zu diesem Behufe die erdigen Teile der an den Kopalen haftenden Verwitterungskrusten abgekratzt und sodann die Harze gewöhnlich durch ca. 7 prozentige Sodalösung (7 Teile Kristallsoda auf 100 Teile Wasser) in Holzbottichen unter beständigem Umrühren gewaschen. Wenn sich die Krusten infolge der Einwirkung der alkalischen Flüssigkeit abgelöst haben, spült man die Kopale mit Wasser ab und legt sie dann zum Trocknen aus. Vor Ausführung des Reinigungsprozesses werden die Kopale durch Absieben je nach der Größe der Stücke in mehrere Partien gesondert. Man wäscht nur die größeren Stücke, welche nicht durch Siebe mit 1 cm Maschenweite hindurchgehen. Bei den westafrikanischen Kopalsorten wendet man behufs Entschälens und Waschens im allgemeinen dasselbe Verfahren an.

Manilakopal stammt, wie bereits angegeben wurde, von einem der harzreichsten Bäume (Dammara orientalis) der Erde. Das Harz fließt in sehr reichlicher Menge freiwillig aus den Stämmen und vereinigt sich stellenweise zu großen Klumpen, welche man namentlich in der Nähe

der Wurzeln vorfindet. Mitunter wird das Harz auch von den Flüssen fortgeschwemmt, und man trifft es dann an deren Ufern in großen Blöcken an. Die Eingeborenen der Sundainseln, der Molukken und Philippinen sammeln das Harz, worauf es in den Handel gebracht wird. In letzterem kommt es in drei Sorten, d. h. als harter, halbweicher und weicher Manilakopal, vor. Den harten Manilakopal findet man in fossilem Zustande, meist auf freiem Felde; hingegen sollen die weicheren Sorten (nach M. Ch. Coffignier) durch Anzapfen von einem Baume der Pflanzengattung „Hymenaea“ gewonnen werden. — Wiesner nimmt als Stammpflanze (wie bereits erwähnt wurde) eine Dammaraart an.

Kauriekopal findet sich nur als rezent-fossiles Harz im Handel vor. Das Harz stammt von Dammara australis, der sogenannten Kauriefichte, aus deren Stämmen und Zweigen es ausfloß und sich dann im Boden an der Stelle, an welcher in früheren Zeiten die Wälder standen, in geringer Tiefe ansammelte. Behufs Gewinnung wird das in Form von kleineren Stücken oder in großen Klumpen (nicht selten ein Gewicht von 50 bis 100 kg erreichend) im Boden liegende Harz von den Eingeborenen ausgegraben. Im Handel unterscheidet man drei Sorten: Gewöhnlicher Kauriekopal, brauner Kauriekopal und Kauriebuschkopal.

Die südamerikanischen Kopale gewinnt man, wie schon früher erwähnt wurde, von verschiedenen, jetzt noch lebenden Hymenaeaarten. Das Harz, welches sich an den Rinden und Wurzeln der Bäume, an letzteren oft in großer Menge, vorfindet, wird einfach abgelöst. Das von der Rinde abgenommene Harz ist gewöhnlich durch Rindenteilchen verunreinigt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Den Hauptbestandteil der ostafrikanischen und westafrikanischen Kopale machen die Harzsäuren (Resinol-

säuren genannt) aus; außerdem finden sich in denselben gewisse resistente Körper, als „Resene" bezeichnet, in mehr oder minder erheblichen Quantitäten. Auch der Manilakopal ist größtenteils aus freien Harzsäuren zusammengesetzt und enthält außerdem noch eine nicht unbedeutende Menge „Resen". Kauriekopal besteht vorwiegend aus freien Harzsäuren mit etwas Resen. Die südamerikanischen Kopale sind fast nur aus freien Harzsäuren zusammengesetzt. Man findet in den Kopalen auch ätherische Öle sowie Bitter- und Farbstoffe vor. Erstere treten beim Schmelzen und bei der trockenen Destillation der Kopale auf. Die Harzsäuren (Resinolsäuren) der Kopale enthalten Hydroxyl und Carboxyl; sie müssen zu der Klasse der Oxysäuren gezählt werden. Getrocknet und fein zerrieben stellen die Harzsäuren (gewonnen durch Fällung der alkalischen Harzlösungen mit verdünnter Säure) weiße oder ganz schwach gelblich gefärbte Pulver dar. Die in den Kopalen vorkommenden Resene kann man in keine der bis jetzt bekannten Körperklassen einreihen; wahrscheinlich gehören sie der aromatischen Reihe an. Sie bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sind verschieden gefärbt (gelblichweiß, rötlichgelb, bräunlich), weisen eine körnige, krümelige, zähe, mehr oder minder gallertige Beschaffenheit auf und besitzen verschiedene Schmelzpunkte. Sie verhalten sich gegen die Mehrzahl der Reagentien sehr widerstandsfähig und sind alle in Kali unlöslich. Sansibarkopal enthält beispielsweise 84 % Harz- oder Resinolsäuren (Trachylol- und Isotrachylolsäure, $C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2$; zwei Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe enthaltende Säuren, welche sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden), 6 % Resene (α-Kopalresen, $C_{41}H_{68}O_4$, und β-Kopalresen, $C_{25}H_{38}O_4$, bei ca. 76 und 140 ° C schmelzend); ferner 9,46 % Bitterstoff, ätherisches Öl usw. und 0,42 % Verunreinigungen. Manilakopal besteht zu ca. 80 % aus freier Harzsäure,

α- und β-Mankopalolsäure genannt, mit der Formel $C_{10}H_{18}O_2$, und enthält 12 % Resen; außerdem sind in demselben 2—5 % ätherisches Öl und 2—4 % Wasser vorhanden. Frischer, innen noch weißer Manilakopal scheint weniger ätherisches Öl und mehr Wasser zu enthalten wie abgelagerter. Die Bitterstoffe (einschließlich der färbenden Bestandteile) und die Verunreinigungen betragen bei Manilakopal etwa 1 %. Dem Sansibarkopal ähnlich sind, wie man schon früher erwähnte, auch die westafrikanischen Kopale zusammengesetzt. In ihnen bilden die Harz- oder Resinolsäuren den Hauptbestandteil, und außerdem sind von den resistenten Resenen mehr oder minder große Quantitäten vorhanden. Ferner enthalten diese Kopale ätherische Öle, Bitterstoffe, färbende Substanzen und Verunreinigungen.

Nach M. Ch. Coffignier beträgt bei Sansibarkopal die Säurezahl 70,1 und die Verseifungszahl 93,0; bei Madagaskarkopal die Säurezahl 65,9 und die Verseifungszahl 78,5; bei Rot-Angolakopal die Säurezahl 141—142,7 und die Verseifungszahl 140,2—148; bei Benguelakopal die Säurezahl 129—130,5 und die Verseifungszahl 134,6; bei halbweichem Manilakopal die Säurezahl 152,4—154,7 und die Verseifungszahl 154; bei hartem Manilakopal die Säurezahl 161,3—163 und die Verseifungszahl 168,3 bis 173,9.

Sansibarkopal ist nach dem Quellen in Äther, in absolutem Alkohol größtenteils löslich; es ist hierzu längere Digestion erforderlich. Im übrigen ist dieser Kopal in Äthylalkohol nur zu ungefähr 15 %, in Methylalkohol zu 16 %, in Äther allein zu $1/4 = 25$ % löslich; das beste Lösungsmittel ist Anilinöl, in welchem sich fast $2/3 =$ ca. 66 % des Kopales auflösen. Madagaskarkopal ist zu über 1/4 (über 25 %) in Äthylalkohol und zu fast 4/5 (ca. 80 %) in Amylalkohol löslich; Anilinöl ist auch für diesen Kopal das beste Lösungsmittel, da sich in demselben erheblich über 80 % auflösen.

Demerarakopal (ein harter Kopal aus Britisch-Guayana) löst sich nach M. Ch. Coffignier zu 27,9 % in Äthylalkohol, zu 44,6 % in Äther und zu 47 % in Amylalkohol; in Anilinöl ist er etwas weniger löslich (26,1 %) wie in gewöhnlichem Alkohol. Weiß- und Rot-Angolakopal sowie Manilakopal lösen sich bei der Behandlung mit Äther und absolutem Alkohol vollständig auf; erstere Lösungen erscheinen etwas trübe. Nur mit Äthylalkohol behandelt, lösen sich von Weiß-Angolakopal ca. 24 %, von Rot-Angolakopal nahezu 40 % auf; ein verhältnismäßig gutes Lösungsmittel für ersteren Kopal ist der Amylalkohol, in welchem nahezu 60 % löslich sind. Kauriekopal, ebenso behandelt, löst sich nahezu vollständig auf. Sierra-Leonekopal ist nur zur Hälfte, und die übrigen westafrikanischen Kopalsorten sind meist nur teilweise in Äther und absolutem Alkohol löslich. Für Gelb- und Weiß-Benguelakopal ist Aceton ein gutes Lösungsmittel. Nach Coffignier sollen bei der Behandlung dieses Kopales mit Aceton (im Soxhletapparat) nur ca. 22 % löslich sein; in Äther lösen sich (nach Coffignier) 36,3 % Benguelakopal[1]) auf. Von Sierra-Leonekopal (ohne Unterscheidung) lösen sich nach Coffignier in Amylalkohol ca. 27 %, in Aceton aber 33,7 % auf. Zum Auflösen von Weiß-Angolakopal, Kongokopal und Manilakopal eignet sich namentlich das sogenannte Benzolgemisch. Letzteres besteht aus Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Benzol, die zu gleichen Anteilen miteinander gemischt wurden. Für Brasilkopal, Kaurie- und Manilakopal erscheint Methyläthylketon als ein vortreffliches Lösungsmittel, da sich die beiden ersteren vollkommen, letzterer größtenteils in demselben auflösen. In heißem Äthylalkohol lösen sich ca. 2/3 (fast 66 %) Kauriekopal auf; Manilakopal ist in diesem

[1]) Eine Unterscheidung zwischen Weiß- und Gelb Benguelakopal wurde von Coffignier nicht angegeben.

Lösungsmittel noch löslicher (ca. 85—90 %). Kaurie- und Manilakopal sowie Brasilkopal sind in dem neuen Lösungsmittel „Terpineol" vollkommen, Weiß- und Rot-Angolakopal größtenteils löslich. Im geschmolzenen Zustande ist Manilakopal in Mono- und Dichlorbenzol teilweise löslich. Tetrachlorkohlenstoff (für sich allein) eignet sich nicht zum Auflösen von Kopalen; es können jedoch einige Kopale, wie Weiß- und Rot-Angolakopal, Weiß-Benguela-, Sierra-Leone- und Kamerunkopal, durch Zusatz von absolutem Alkohol (25—50 %) größtenteils aufgelöst werden.

Um verhältnismäßig rasch einwandfreie Lösungen zu erzielen, kann man die Kopale zunächst während 48 Stunden bei ca. 100° C erhitzen, sodann pulvern und mit Quarz- oder Glaspulver mengen; hierauf folgt eine längere Quellung (24 Stunden) mit wasserfreiem Äther und dann der Zusatz einer entsprechenden Menge warmen Alkohols. Es lassen sich nach diesem Verfahren verschiedene Kopale, wie Weiß- und Gelb-Benguela, Kongo, Weiß- und Rot-Angola und Kamerun (letzterer größten teils) auflösen; bei Sierra-Leonekopal und Sansibarkopal ist hierzu längere Digestion nötig. Zum Auflösen von Kiesel- und Kamerunkopal eignet sich Amylalkohol (für sich allein), für südamerikanische Kopale eine Mischung dieses Alkohols mit absolutem Alkohol (zu gleichen Anteilen). Weicher Kopal, wie z. B. weicher Manilakopal, löst sich schon in 96 prozentigem Alkohol völlig auf. Für sogenannte geröstete Kopale (hergestellt durch 48 stündiges Erhitzen der Kopale bei ca. 100° C) ist kampherhaltiger Äther (1 Teil Kampher auf 12 Teile Äther) ein sehr gutes Lösungsmittel. Rektifiziertes, ozonhaltiges Terpentinöl eignet sich im ganzen gut zum Auflösen von geröstetem Weiß-Angolakopal und Kongokopal; andere westafrikanische Kopalsorten sind in demselben nur sehr wenig löslich.

Bei Sansibarkopal erscheint die Oberfläche chagri-

niert; zahlreiche, dicht nebeneinander befindliche, größere und kleinere Wärzchen sind auf seiner Oberfläche wahrzunehmen. Mitunter kommt er auch mit erdiger Kruste vor. Lindikopal besitzt stellenweise Wärzchen auf der Oberfläche, welche meist auch mit einer weißlichen oder rötlichbraunen, zerreiblichen oder zusammenhängenden Verwitterungskruste bedeckt ist. Der Kopal von Mosambique stimmt im ganzen hinsichtlich der Beschaffenheit seiner Oberfläche mit dem Sansibarkopal überein; Madagaskarkopal hat meist eine glatte Oberfläche.

Die Farbe des Sansibarkopales ist meist blaßgelb oder rötlich; innen erscheint er klar und durchsichtig; sein Bruch ist flach, die Bruchfläche größtenteils glasglänzend. Lindikopal zeigt meist eine rötliche, aber auch eine grünliche und gelbliche Färbung; sein Bruch ist muschelig und die Bruchfläche hellglasglänzend. Kopal von Mosambique ist gewöhnlich weingelb, jedoch nicht selten rötlich gefärbt; er zeigt sich häufig von Gasblasen und fremden Bestandteilen durchsetzt. Sein Bruch ist flachmuschelig, und die Bruchflächen sind glänzend. Der Kopal von Madagaskar stimmt im ganzen bezüglich der Farbe (häufig rötlich) und des Bruches mit dem von Mosambique überein; seine Oberfläche zeigt nur stellenweise Wärzchen (Unterschied von Sansibarkopal).

Sansibarkopal besitzt eine Dichte von 1,058 (bei 19° C) bis 1,0621 (bei 15° C), ist sehr hart (härteste Kopalsorte) und schmilzt bei 259—265° C (O.S.[1]) 340—360° C); Lindikopal hat ein spezifisches Gewicht von 1,0685 (15° C), ist hart (jedoch weniger hart wie Sansibar- und Mosambiquekopal) und schmilzt bei 246° C (O.S. 340° C). Kopal von Mosambique besitzt die Dichte 1,069 und kommt bezüglich der Härte fast dem Sansibarkopal gleich. Ähnlich verhält sich auch der Kopal von

[1]) O.S. = Oberer Schmelzpunkt.

Madagaskar, der das spezifische Gewicht 1,056 (16 ° C) besitzt und bei 305 ° C schmilzt.

Bei Weiß- und Rot-Angolakopal findet man mitunter auf der meist rohen Oberfläche Wärzchen, welche bei letzterem zahlreich und dicht gedrängt stehen; beide Sorten kommen jedoch im Handel auch häufig ohne dieselben vor. Weiß-Angolakopal erscheint nicht selten stengelig und stalaktitisch und ist mit Furchen und Einschnitten versehen. Rot-Angolakopal bildet oft mehr oder minder runde und unregelmäßige Stücke. Beide Kopale kommen häufig mit einer erdigen, schmutzigweißen bis bräunlichen Kruste vor. Kongokopal zeigt hin und wieder warzige Erhöhungen; meist fehlen aber dieselben. Hingegen besitzt er stellenweise wulstige Erhöhungen und mitunter dazwischen befindliche spaltenförmige Vertiefungen auf seiner Oberfläche, welch' letztere im rohen Zustande eine mehr oder minder starke Verwitterungskruste aufweist. Letztere findet man auch bei Gelb-Benguelakopal, und zwar ist sie bei diesem von weißer, weißlichgelber oder gelber Färbung; Weiß-Benguelakopal kommt meist nur mit einer unbedeutenden Kruste vor. Bei Gelb-Benguelakopal befinden sich unter der Kruste wulstige und knollige, selten tropfsteinähnliche Erhöhungen. Sierra-Leonekopal besitzt entweder eine harzglänzende Oberfläche, oder letztere ist mit einer schwachen weißlichen, seltener graubraunen, erdigen Kruste bedeckt. Er zeigt knollige und wulstige Erhöhungen und kommt manchmal auch traubenförmig vor. Kieselkopal von Sierra-Leone erscheint in Kieselsteinen täuschend ähnlichen rauhen Stücken, welche nicht selten mit einer schwachen weißlichen, erdigen Kruste versehen sind. Kamerunkopal ist entweder von einem dünnen weißlichen Überzuge bedeckt, der jedoch mitunter auch etwas stärker auftritt, oder er sieht äußerlich matt und wie abgeschliffen aus.

W e i ß - A n g o l a k o p a l ist farblos oder gefärbt.

In letzterem Falle erscheint er gewöhnlich hellgelb, selten rötlich oder bräunlich; er ist klar und durchsichtig, aber auch nicht selten trübe. Seine Bruchfläche ist glasglänzend. Das spezifische Gewicht des Weiß-Angolakopales beträgt 1,035; er zeigt eine mittlere Härte (zwischen Manila- und Kauriekopal) und schmilzt bei 245° C. Weiß-Angolakopal riecht deutlich harzartig. Rot-Angolakopal ist gelb bis rötlichgelb, unter der Kruste klar und durchsichtig; die Bruchfläche zeigt Glasglanz. Die Dichte dieses Kopales ist 1,068—1,072; er gehört zu den harten Sorten (fast so hart wie Lindikopal) und schmilzt bei 305—315° C. Zerkleinerter Rot-Angolakopal besitzt einen ganz schwach balsamischen Geruch. Kongokopal hat eine gelbe, häufig mit roten oder schwärzlichen Stellen durchsetzte Farbe, ist durchsichtig und nicht selten auch wolkig und undurchsichtig; seine Bruchfläche erscheint glas- und harzglänzend. Das spezifische Gewicht beträgt 1,0480; er steht an der Grenze zwischen den harten und mittelharten Kopalen (folgt in der Härte auf Kamerunkopal) und schmilzt bei 180° C. Kongokopal riecht schwach balsamisch. Weiß-Benguelakopal besitzt eine schwach weingelbe Farbe; er ist vollständig durchsichtig, seine Bruchfläche zeigt schönen Glasglanz. Die Dichte ist 1,0593; er gehört zu den harten Kopalen (weniger hart wie der folgende, aber etwas härter wie Kamerunkopal) und schmilzt bei 175—185° C. Gelb-Benguelakopal zeigt eine sehr hellgelbe oder gelbe, seltener rötlichgelbe Färbung; er ist durchsichtig, und sein Bruch ist glasglänzend. Dieser Kopal besitzt das spezifische Gewicht 1,065; er ist von mittlerer Härte (folgt in der Härte auf älteren Sierra-Leonekopal und übertrifft an Härte den Weiß-Benguela) und schmilzt bei 170—175° C. Sierra-Leonekopal ist hellgelb, durchscheinend bis durchsichtig, an der Oberfläche nicht selten harzglänzend; er kommt aber auch getrübt vor; der Bruch ist meist harzglänzend

Seine Dichte ist 1,060—1,064; in der Härte folgt er auf den Kieselkopal, und er schmilzt bei 185—195 ° C. Sierra-Leonekopal besitzt einen schwach harzartigen Geruch. Erwähnenswert dürfte hier sein, daß ältere Sierra-Leonekopale erheblich härter sind wie jüngere. Kieselkopal von Sierra-Leone ist farblos oder weiß, gelblich bis hellrötlichgelb, durchscheinend und auf der Bruchfläche glasglänzend. Er besitzt das spezifische Gewicht 1,067, gehört zu den härteren Kopalen (folgt unmittelbar auf Rot-Angolakopal) und schmilzt bei 220 ° C. Kamerunkopal zeigt eine weingelbe bis schwach rötlichgelbe, seltener eine grünliche Farbe; er ist durchsichtig bis durchscheinend; sein Bruch ist meist muschelig und die Bruchfläche glasglänzend. Er besitzt die Dichte 1,065 (= Gelb-Benguelakopal), gehört zu den harten Kopalsorten (etwas weniger hart wie Weiß-Benguela) und schmilzt bei 108 ° C (O.S. 120 ° C).

Manilakopal kommt in Form trüber, großer, unregelmäßiger, kantiger, oft aber auch infolge mehrfach übereinander- und in die Länge geflossener Tropfen eigentümlich gestalteter, stalaktitartiger Stücke vor, welche außen meist mit einer weißlichen oder weißlichgelben, erdigen Schicht bedeckt sind. Er hat eine gelbe oder honiggelbe bis bräunlichgelbe, jedoch auch rauchgraue, grünliche und schwärzliche Farbe und ist durchsichtig bis durchscheinend; er zeigt muscheligen Bruch, und die Bruchfläche ist fettglänzend. Charakteristisch ist für diesen Kopal, daß die einzelnen Stücke oft verschiedenfarbig, häufig wolkig und nicht selten achatartig gestreift erscheinen. Beim Liegen an der Luft wird das im Innern oft milchweiß aussehende Harz dunkler. Seine Dichte ist meist 1,069 bei der harten und 1,048 bei der weicheren Sorte; harter Manilakopal folgt auf den Kongokopal, welch' letzterer noch zu den harten Kopalen gerechnet wird. Manilakopal (halbweiche Sorte) schmilzt bei 112 ° C; harter, gelber Manilakopal erst bei

135—145 ° C. Manilakopal riecht namentlich beim Reiben eigentümlich balsamisch.

Javakopal ist außen mit einer dünnen Verwitterungsschicht überzogen, milchig trüb, bräunlichgelb bis grünlichbraun; sein Bruch ist glänzend und muschelig. In diesem Kopale finden sich Verunreinigungen, die teils aus Braunkohle, teils aus Pyritkriställchen bestehen. Er zerfällt beim Kauen. Javakopal besitzt eine Dichte von 1,033 bis 1,041; in bezug auf Härte steht er zwischen Angola- und Benguelakopal und schmilzt zwischen 175 ° und 178 ° C. Javakopal soll besser wie Manilakopal sein.

Kauriekopal besitzt meist eine weißlichgelbe oder bräunlichgelbe, jedoch manchmal auch eine rauchgraue und braune Farbe. Die einzelnen Stücke zeigen häufig verschiedenfarbig gestreifte und wolkig getrübte Stellen. Kauriekopal ist durchscheinend bis durchsichtig; sein Bruch ist grobmuschelig, und die Bruchfläche ist glänzend. Die Dichte dieses Kopales beträgt 1,0456; er gehört eben noch zu den Kopalen von mittlerer Härte, während man den auf ihn folgenden jüngeren Sierra-Leonekopal zu den weichen Kopalen rechnet. Charakteristisch für den Kauriekopal ist ein eigentümlich balsamisch-gewürzhafter Geruch, welcher beim Reiben stärker hervortritt. Von der Insel Borneo wird unter dem Namen „Pontianak-Kopal“ eine Kopalsorte in Form größerer Stücke in den Handel gebracht, welche ein dem Manila- und Kauriekopal ganz ähnliches Aussehen besitzt.

Südamerikanischer Kopal (Hymenaeakopal, brasilianischer Kopal) besitzt eine mehr oder weniger weingelbe bis bernsteingelbe, aber auch eine tiefgrüne (bouteillengrüne) Farbe; er ist meist durchsichtig, seltener durchscheinend und zeigt einen ebenen, wellenförmigen oder muscheligen Bruch, dessen Fläche fett- oder glasglänzend ist. Das spezifische Gewicht dieses Kopales ist 1,069 und 1,070, bei sogenanntem Brasilkopal 1,069. Er ist der weichste von allen Kopalen und schmilzt bei 95 ° C.

d) Verwertung in der Industrie.

Die Kopale finden ihre Hauptanwendung in der Lack- und Firnisfabrikation. Sie bilden (neben Dammar) die wichtigsten Rohmaterialien für die Herstellung der besten Lacke. Größere, durchsichtige und gleichartige Stücke des Sansibarkopales lassen sich (wie Bernstein) zu Dreh- und Schnitzarbeiten benutzen. Es dürfte hier noch zu erwähnen sein, daß der im Handel vorkommende wasserhelle „Kopallack" häufig nur ein Dammarlack ist.

4. Dammar.

a) Abstammung und Vorkommen.

Mit dem Namen „Damar" oder „Dammar", d. h. Baumharz, werden zahlreiche indische und von den Vereinigten Malayenstaaten ausgeführte Harze belegt; im europäischen Handel bezeichnet man aber als „Dammar" oder „Dammarharz" besonders dasjenige Harz, welches von einer zur Familie der Dipterocarpeen gehörenden Shoreaart (verwandt mit Shorea selanica *Blume*), die hauptsächlich auf Sumatra, Java und Borneo wächst, herstammt. Der sogenannte schwarze Dammar des Handels stammt von Canarium strictum; auch aus Assam kommt schwarzes (bzw. dunkelbraunes) Dammarharz in den Handel. Die wichtigsten Handelssorten sind: Bataviadammar, Padangdammar und Pontianakdammar.

b) Gewinnung.

Die harzigen Substanzen der Dipterocarpeen können in verschiedenen, sowohl dem Holze als der Rinde angehörenden Harzbehältern vorkommen. Der Harzsaft fließt freiwillig aus den Stämmen und Zweigen der Dammarbäume aus und erhärtet an der Luft. Durch Einschnitte in die Rinde kann ein reichlicherer Saftausfluß bewirkt werden. Man sammelt die an den Stämmen befindlichen klumpenförmigen Stücke, Körner

und Harztränen oder auch größeren stalaktitischen Massen, welch' letztere durch Zusammenfließen und Erstarren der harzenthaltenden Säfte gebildet wurden.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das echte Dammarharz besteht zu 62,5 % aus sehr indifferenten Körpern, Resenen, von welchen man alkohollösliches α-Dammarresen (40 %) und alkoholnulösliches β-Dammarresen (22,5 %) unterscheidet. Ferner wurde aus dem Dammar eine Resinolsäure abgeschieden, Dammarolsäure genannt, $C_{54}H_{77}O_3(OH)(COOH)_2$, von der 23,0 % vorhanden sind. Wasser enthält der Dammar 2,5 %, ätherisches Öl und Bitterstoff zusammen 0,5 %; die Asche macht 3,5 % aus, und die Verunreinigungen betragen 8,0 %.

Die Säurezahl des Bataviadammars ist nach Coffignier 35,5 und die Verseifungszahl 39,2. Bei anderen Dammarsorten schwanken die Säurezahlen und auch die Verseifungszahlen zwischen 33,0 und 72,0.

Dammar ist in Benzol, Monochlorbenzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl sowie in Schwefelsäure völlig löslich; in Alkohol und Äther löst er sich auch größtenteils auf. Behandelt man Dammarharz mit absolutem Alkohol, so werden ca. 67 % desselben gelöst, während der unlösliche Teil in Form einer grauweißen Masse zurückbleibt. Das dunkelbraune Dammarharz aus Assam löst sich nur teilweise in Alkohol und Äther, hingegen ist es leicht löslich in Terpentinöl, Benzol und Chloroform.

Nach Coffignier werden von Äthylalkohol 71,4 %, von Amylalkohol 87,6 % und von Amylacetat sogar 97,2 % Dammarharz aufgelöst.

Wie schon oben erwähnt wurde, bildet der Dammar Harztränen oder Körner, warzenförmige oder flache Stücke sowie stalaktitische Massen, welche durchsichtig und farblos, gelblich oder dunkelbraun (schwarzer Dammar) gefärbt

sind. Die Oberfläche des Harzes ist meist glatt, arm an Rißlinien, jedoch von einer grobkörnigen Staubschicht bedeckt. Das Dammarharz besitzt eine geringe Härte; es kann schon durch Hinüberstreichen mit der warmen Hand trübe und etwas klebrig werden. Der Bruch erscheint muschelig und glasglänzend. An längere Zeit aufbewahrtem Dammar läßt sich kein Geruch wahrnehmen, jedoch riecht eine kurze Zeit gelagerte Ware beim Reiben auf der Hand schwach balsamisch. Bei Erwärmen auf 75° C wird der Dammar weich, bei 100° C zeigt er sich dickflüssig und bei 150° C klar und dünnflüssig. Sogenannter schwarzer Dammar schmilzt bei 125° C. Es kommen auch Dammarharze vor, welche erst zwischen 180 und 200° C schmelzen. Das spezifische Gewicht des Harzes beträgt meist 1,04 (1,031) bis 1,06.

d) Verwertung in der Industrie.

Dammarharz findet Anwendung zur Herstellung von Firnissen und Lacken. Letztere sind wegen ihrer Farblosigkeit besonders geschätzt; sie übertreffen in dieser Beziehung die Mastixfirnisse und sind auch dauerhafter, aber sie stehen den Kopalfirnissen in Bezug auf Festigkeit erheblich nach. Vielfach werden auch Dammarlacke in der Photographie verwendet. Ferner benutzt man den Dammarlack wegen seiner Klarheit mit Vorliebe zur Einschließung mikroskopischer Präparate. Der schwarze Dammar soll sich zur Herstellung eines harttrocknenden Lackes für Emaillefarben eignen.

5. Drachenblut.

a) Abstammung und Vorkommen.

Als Stammpflanzen für die verschiedenen Sorten des dunkelroten Harzes, welches im Handel unter dem Namen „Drachenblut“ vorkommt, sind anzuführen: Daemonorops Draco *Mart.* (= Calamus Draco *Willd.*) und

Daemonorops accedens (Familie Palmen) und Dracaena Cinnabri *Balf.* (Familie Liliaceen oder Dracaenoideen), von denen die wichtigeren Sorten gewonnen werden; ferner Croton Draco *Schlecht* und C. gossypifolium *Humb. Bonp et Kunth* (Familie Euphorbiaceen), Pterocarpus Draco *L.* (Familie Leguminosen) und Dracaena Draco (Familie Liliaceen), von welchen man diejenigen Sorten erhält, die nicht in den europäischen Handel kommen. Das ostindische oder indische Drachenblut und das Sumatra-Drachenblut werden aus den Früchten (Nüssen) von Daemonorops Draco, einer in Hinterindien, auf den Sundainseln (namentlich Sumatra) und auf den Molukken heimischen Palme, gewonnen; diese Sorten werden als Stangendrachenblut, Drachenblut in Massen, in Kuchen und in Tränen in den Handel gebracht. Auf Sumatra gewinnt man auch von Daemonorops accedens (einer Palme) Drachenblut, das dort als Färbemittel Anwendung findet. Von der zu den Liliengewächsen gehörenden Pflanze Dracaena Cinnabri, welche auf Socotra vorkommt, erhält man das Drachenblut von Socotra, welches nach Sansibar, Bombay und auch nach England exportiert wird. Letztere Drachenblutsorte führt in ihrer Heimat den Namen „Īdāh“ oder „Edah“. Die zu den Wolfsmilchgewächsen gehörenden Pflanzen Croton Draco und Croton gossypifolium, erstere in Mexiko, letztere in Venezuela heimisch, liefern mexikanisches bzw. südamerikanisches (Venezuela) Drachenblut; letzteres gewinnt man auch von der zu den Hülsengewächsen gehörenden, in Südamerika und auf den westindischen Inseln wachsenden Pflanze Pterocarpus Draco. Das westindische, mexikanische und südamerikanische sowie auch das von Dracaena Draco, einem Liliengewächs der kanarischen Inseln, stammende kanarische Drachenblut sind für den Handel von keiner Bedeutung und werden auch nicht ausgeführt.

b) Gewinnung.

Die reifen Früchte (Nüsse) des Baumes (Daemonorops Draco) werden zunächst über freiem Feuer erhitzt; sodann bringt man das hierbei zwischen den rückwärts gestellten Schuppen derselben hervordringende breiige Harz in Stangenform. Das so erhaltene Stangendrachenblut kommt in Stangen von ca. 22—30 cm Länge und ca. 2 cm Dicke, in Palmenblätter eingewickelt, in den Handel. Man sammelt auch das von selbst ausschwitzende Harz für sich, oder man knetet es, so lange es noch weich ist, zu ca. 2—4 cm Durchmesser besitzenden, walnußähnlichen Kugeln zusammen. Es werden nach diesen Methoden vorzügliche Drachenblutsorten gewonnen. Das freiwillig ausgetretene und gesammelte Harz ist das Drachenblut in Körnern, das durch Zusammenkneten gewonnene das Drachenblut in Tränen. Um aus den Früchten noch weiteres Harz (außer dem freiwillig ausschwitzenden) zu erhalten, erwärmt man dieselben mit heißen Wasserdämpfen, wodurch reichlich Harz austritt, welches man dann in Kuchen (50 cm lang, 15 cm breit und 8 cm dick) formt und als Drachenblut in Kuchen in den Handel bringt. Die rückständige Masse, besonders die Schuppen der Früchte mit noch etwas anhängendem Harz liefern das Drachenblut in Massen; man erhitzt auch manchmal die weichen Früchte über freiem Feuer und seiht die hierdurch austretende schwarzrötliche Harzmasse durch, um daraus eine minderwertige Sorte Stangendrachenblut herzustellen.

Auf den Sundainseln läßt man die Früchte mit dem ausgeschwitzten Harz an den Stämmen so lange hängen, bis das Harz vollkommen trocken geworden ist. Die sodann gesammelten Nüsse (Früchte) werden in einem Sacke durchgeschüttelt, so daß das Harz abfällt. Letzteres siebt man ab, schmilzt es mittels heißen Wasserdampfes oder durch Sonnenhitze zusammen und bringt es in

Stangen- oder Tränenform. Schließlich dürfte noch zu erwähnen sein, daß man auf Sumatra minderwertige Drachenblutsorten auch durch Auspressen von zerpreßten Früchten gewinnt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Drachenblut (ostindisches) besteht der Hauptsache nach (56,86 %) aus einem roten Harz, welches ein Gemisch von Benzoësäuredracoresinotannolester, $C_6H_5COO \cdot C_8H_9O$, und Benzoylessigsäuredracoresinotannolester, $C_6H_5COCH_2COO \cdot C_8H_9O$, darstellt; ferner enthält es Dracoresen, $C_{26}H_{44}O_2$ (13,58 %), ein rein hellgelbes, indifferentes Harz, und Dracoalban, $C_{20}H_{40}O_4$ (2,50 %), ein weißes Harz. Außerdem sind etwas ätherunlösliches Harz, Spuren von Phlobaphenen und ziemlich viel pflanzliche Rückstände (18,40 %) vorhanden; die Asche beträgt 8,30 %. Auch aus dem Socotradrachenblut wurde ein rotes Harz abgeschieden, welches ein Gemenge mehrerer Harze ist. Das Drachenblut von Socotra liefert weniger Asche (3,50 %) wie das ostindische. Freie Harzsäuren finden sich in diesen Drachenblutsorten nicht vor.

In Alkohol und Äther ist ostindisches Drachenblut leicht löslich; teilweise löst es sich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleumäther; es schmilzt bei 70° C. Socotradrachenblut ist in absolutem Alkohol größtenteils (90,5 % nach Wiesner) löslich.

Die minderwertigen Sorten von Drachenblut sind ziegelrot und enthalten viele Pflanzenreste; die besseren Sorten erscheinen gleichartig, und besitzen eine tiefrote mitunter fast schwärzliche Farbe. Letztere weisen einen blutroten, erstere einen ziegelroten Strich auf. Größere Splitter der besten Drachenblutsorten erscheinen bei mikroskopischer Betrachtung im durchfallenden Lichte deutlich rot, hingegen die kleinsten gelblich gefärbt. Splitter von geringeren Sorten zeigen hierbei eine gelb-

braune Farbe. Sonst erscheinen die Drachenblutsorten dem unbewaffneten Auge undurchsichtig. Beim Kauen zerfällt Drachenblut in eine mehlige Masse; es macht sich hierbei ein süßlicher Geschmack bemerkbar. Alle Drachenblutsorten sind geruchlos. Das spezifische Gewicht beträgt ca. 1,195—1,275; die besseren Sorten zeigen die größere Dichte. Drachenblut soll nicht selten mit Gummi, welches man mit Fernambukholz rot färbte, gefälscht werden; auch Wachs und Dammarharz dienen zur Verfälschung. Letzteres soll dem Drachenblut durch Zusammenkneten (unter Mithilfe heißen Wassers) beigemengt werden.

d) Verwertung in der Industrie.

In der Medizin wird das Drachenblut, das man überhaupt nur seiner Farbe wegen verwendet, kaum mehr benutzt. Es dient zur Herstellung gefärbter Firnisse und Polituren, sowie zur Erzeugung roter Pigmentpapiere (in der Photographie). Ferner findet es Verwendung bei der amerikanischen Zinkätzung und wird auch sonst als Ätzgrund gebraucht.

6. Elemiharze.

a) Abstammung und Vorkommen.

Die unter dem Namen Elemi im Handel vorkommenden Ölharze sind anfangs terpentinartige, später aber starre Produkte; sie stammen von verschiedenen, teilweise noch nicht sicher festgestellten, zur Familie der Burseraceen gehörenden Pflanzen. Von den Elemisorten sind erwähnenswert: Manila-Elemi, welches wahrscheinlich von Canarium vulgare bzw. Icica Abilo, auf den Philippinen heimischen Gewächsen; Elemi von Guayana, das von Icica viridiflora, einer in Guayana vorkommenden Pflanze; mexikanisches Elemi und westindisches Elemi, zwei Sorten, die angeblich von der in Mexiko

und auf den Antillen heimischen Pflanzenart Amyris Plumieri *Dec.* (A. elemifera *L.*) herstammen, sowie das Gomartharz, welches auch von einer auf den Antillen (Martinique, Guadeloupe) wachsenden Pflanze, Bursera gumifera, gewonnen wird. Elemi von Ocumé ist dem Guayana-Elemi ganz ähnlich; brasilianisches Elemi oder Elemi von Rio scheint im Handel nicht mehr vorzukommen.

b) Gewinnung.

Wie schon oben bemerkt wurde, sind die sogenannten Elemiharze terpentinartige Balsame, welche weich aus den Stämmen der oben erwähnten Gewächse austreten und allmählich erhärten. Sie besitzen deshalb auch eine mehr oder weniger weiche Konsistenz. Behufs ihrer Gewinnung sind besondere Vorbereitungen nicht erforderlich, da sie freiwillig aus den Pflanzen fließen.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Elemi besteht der Hauptsache nach (50—60 %) aus einem amorphen Harze, welches in Weingeist zum größeren Anteile löslich ist; ferner enthält es ätherisches Öl (Manila-Elemi bis ca. 30 %) und Bitterstoff. Der in kaltem Alkohol schwer lösliche und daraus in Nadeln kristallisierende Teil des Elemi wird als Amyrin, $C_{30}H_{49}OH$, bezeichnet; im Harze sind im ganzen ca. 20—25 % Amyrin enthalten. Letzteres ist ein Gemenge von zwei verschiedenen Alkoholen. Man unterscheidet α-Amyrin (zum überwiegenden Anteile vorhanden) und β-Amyrin, beide in heißem Alkohol ziemlich leicht lösliche feine Nadeln bildend, aber bei verschiedenen Temperaturen (180 und 193 ^{0} C) schmelzend. In der alkoholischen Mutterlauge des Amyrins fand man auch eine geringe Menge einer Säure, der Elemisäure, $C_{35}H_{56}O_4$, welche glänzende Kristalle bildet. Aus dem Wasser, welches bei der Destillation von Elemi zurückbleibt,

wurde eine kristallisierte Verbindung, Bryoïdin, $C_{20}H_{38}O_2$, genannt, isoliert.

Nach Bonastre haben die Elemiharze folgende Zusammensetzung:

In Alkohol löslicher Anteil . .	60 %,
In Alkohol unlöslicher Anteil .	24 %,
Ätherisches Öl	12,5 %,
Bitterstoff.	2,0 %,
Verunreinigungen	1,5 %.

Die Säurezahl des Elemi ist 22,2 und die Verseifungszahl 24,5 (nach verschiedenen Autoren); Coffignier gibt als Säurezahl 26,2 und als Verseifungszahl 56 an.

Elemi löst sich in Weingeist beim Erwärmen, jedoch ist es in Chloroform schon in der Kälte löslich. Auch in Amylalkohol, Äther, Aceton, Benzin und Terpentinöl sind die Elemiharze löslich, in Aceton erst nach längerem Kochen. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Erkalten ein leichter Niederschlag aus. In Mono- und Dichlorbenzol ist Elemi teilweise löslich. Die Dichte des Elemi schwankt zwischen 1,018—1,083. Elemi erweicht bei 80 ° C und schmilzt bei 120 ° C. Die Elemisorten zeigen Abweichungen, welche wahrscheinlich auf die durch mehr oder minder weit vorgeschrittene Erhärtung bedingten Verschiedenheiten zurückzuführen sind. Manila-Elemi erscheint trüb, zäh, gelblichweiß oder grünlich; es erhärtet bei längerer Aufbewahrung zu einer Masse, die reich an kristallinischer Substanz ist. Es besitzt einen aromatischen Geschmack und riecht fenchelartig. Häufig ist es stark mit Pflanzenresten (Rinden- und Holzteilchen verunreinigt. Guayana-Elemi erscheint im ganzen weißlich und faserig (die scheinbaren Fasern sind Kristalle); außen ist es etwas schwärzlich; im Innern durchziehen die Massen grünliche Bänder. Mexikanisches Elemi bildet frisch grünlichgelbe, später kreidige, schwach fenchelartig riechende Stücke. Gomartharz kommt in

geschichteten, außen weißlichen und kristallinischen Stücken, welche im tieferen Innern gelblich oder grünlich sind, vor; sein Geruch ist terpentinartig. Das westindische Elemi erscheint meist in festen, gelblichen bis grünlichgelben Massen von Wachsglanz; im übrigen ist es dem mexikanischen Elemi ähnlich. Madagaskar-Elemi (Aramy genannt) bildet große, weiche Stücke von weißer bis dunkelgelber Farbe.

d) Verwertung in der Industrie.

Elemi verwendet man in der Firnis- und Lackfabrikation; es verhindert das Sprödwerden der Lacke und wird namentlich aus diesem Grunde denselben bei der Herstellung zugesetzt. Ferner benutzt man Elemi zu Filzarbeiten und als Zusatz zu Farben, die in der Lithographie Verwendung finden. Manchmal wird es noch als Räuchermaterial und als äußerlich anzuwendendes Heilmittel gebraucht.

7. Guajakharz.

a) Abstammung und Vorkommen.

Das Guajakharz stammt von Guajacum officinale *L.* und Guajacum sanctum, zwei Pflanzenarten, welche zur Familie der Zygophylleen gehören. Zum größeren Teile liefert der in Westindien (Jamaika, Kuba, St. Domingo, Gonaive, St. Thomas), in Kolumbien, Venezuela usw. heimische Baum (G. officinale), in dessen älteren Schichten sich das Guajakharz reichlich abgelagert vorfindet, letzteres Produkt; jedoch auch das Kernholz (Lignum sanctum-Holz) von G. sanctum (in Westindien und im südlichen Florida wachsend) ist harzführend (in geringerem Grade wie bei G. officinale), und man gewinnt auch von diesem Baume Guajakharz. Im Handel kommen drei Sorten vor: Guajakharz in Körnern, Guajakharz in Massen und wohlriechendes oder Peru-Guajakharz. Nachdem letzteres

Produkt von den anderen Guajakharzsorten wesentlich verschieden ist, erscheint seine Abstammung von G. officinale zweifelhaft.

b) Gewinnung.

Guajak in Körnern ist das freiwillig ausfließende und an den Stämmen sich ansammelnde Harz. Man erhält es in größeren Stücken nach Verletzung der Stämme durch Einschnitte. Guajak in Massen wird durch Ausschmelzen, seltener durch Auskochen des zerkleinerten Holzes mittels Salzwassers oder auch durch Ausziehen des Holzes mit Weingeist gewonnen. Beim Ausschmelzen werden die Holzstücke über freiem Feuer ausgeschmolzen, und man sammelt dann das schmelzende Harz in größeren Gefäßen, in denen es erstarrt. Beim Auskochen der harzreichen Holzstücke mit Wasser, welchem man zur Erhöhung des Siedepunktes Kochsalz zusetzte, wird das sich an der Flüssigkeitsoberfläche ansammelnde Harz abgeschöpft, worauf man es erhärten läßt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Guajakharz besteht größtenteils (zu nahezu 73 %) aus in Alkohol löslichen Säuren, wie Guajakharzsäure, Guajaconsäure (50 %) und Guajacinsäure; die in Alkohol unlöslichen Bestandteile betragen fast 25 %, hierunter befinden sich Gummi 9,64 % und Asche 2,1 %. Auch eine geringe Menge (ca. 0,7 %) eines dickflüssigen, hellgelben, aromatisch riechenden, ätherischen Öles, Guajaköl, welches nicht destilliert werden kann, wurde aus Guajakharz dargestellt. In Alkohol, Äther, Chloroform sowie in Alkalien ist Guajakharz leicht, hingegen in Benzol, ätherischen und fetten Ölen schwer löslich. Das Guajakharz ist spröde, grünlich, rotbraun oder braunschwarz, an den Kanten grünlich durchscheinend; es hat einen unebenen glänzenden Bruch, besitzt das spezifische Gewicht 1,22—1,25 und schmilzt bei 85—95 ° C, wobei sich ein eigentümlicher Geruch entwickelt. Der Ge-

schmack des Harzes, das beim Kauen erweicht, ist kratzend; sein Geruch ist schwach und eigenartig, jedoch nicht unangenehm. An der Luft und am Lichte ändert das Guajakharz seine Farbe; das Pulver wird hierbei zunächst grün und dann blau. Ebenso verhält sich die weingeistige Lösung des Harzes (die sogenannte Guajaktinktur), welche für sich eine braune Farbe besitzt. Durch Behandlung mit oxydierenden Mitteln (Salpeter- und salpetrige Säure, Chromsäure, ozonisierter Sauerstoff) oder Eisenchlorid, ferner durch Einwirkung von Chlor (Chlorwasser), Brom oder Jod sowie durch zahlreiche organische Stoffe (Diastase und alle Fermente) werden Guajakharz (gepulvert oder fest) und Guajaktinktur blau gefärbt. Durch reduzierende Mittel kann man die Auflösung des Harzes in Alkohol entfärben. Guajakharz in Körnern erscheint in Form unregelmäßig kugeliger oder getropfter, außen trüber, grünlichbraun bestäubter, innen nicht selten klarer Stücke von 1 bis 3 cm Durchmesser. Guajakharz in Massen besteht aus unregelmäßigen Bruchstücken oder größeren Blöcken und ist im übrigen dem Harze in Körnern ähnlich; in beiden Sorten finden sich mitunter Rinden- oder Holzteilchen eingebettet. Das wohlriechende oder Peru-Guajakharz ist gelbbräunlich, in dünnen Splittern gelb; es riecht eigenartig aromatisch und ändert weder im Stück oder als Pulver, noch in weingeistiger Lösung, an der Luft und am Lichte seine Farbe. Auch bei der Einwirkung oben genannter Reagentien (Salpetersäure, Chromsäure, Chlorwasser, Jodlösung, Eisenchlorid usw.) erleidet es keine Farbenveränderung.

d) Verwertung in der Industrie.

Man verwendet das Guajakharz nur zur Darstellung verschiedener pharmazeutischer Präparate (Guajaktinktur) und als Reagens; in letzterer Beziehung dient es zum Nachweis von Blut, Fermenten usw.

8. Mastix.

a) Abstammung und Vorkommen.

Mastix stammt von einer Varietät der zur Familie der Anacardiaceen gehörenden Pflanze, Pistacia lentiscus, bezeichnet als Pistacia lentiscus var. *γ Chia DC.*, welch' letztere einen baumartigen Wuchs besitzt und schon seit langer Zeit nur in der Umgebung von etwa 20 Dörfern (Mastixdörfern) des südlichen und südwestlichen Teiles der türkischen Insel Chios (Mastixinsel) kultiviert wird. Die eigentliche Stammpflanze, Pistacia lentiscus, ist auch über die Küstengegenden Südeuropas und Nordafrikas verbreitet, aber man gewinnt von derselben kein Harz. Weniger geschätzten Mastix erhält man von zwei in Afghanistan und Beludschistan wachsenden Anacardiaceen, nämlich von den Arten Pistacia Khinjuk und Pistacia cabulica. Ferner liefert die in Nordafrika heimische Pflanze, Pistacia Terebinthus var. atlantica, ein mastixähnliches Harz. Reiner Mastix heißt „Mastix in Tränen", während durch Schmutz oder sonstwie verunreinigter und gefärbter den Namen „Gemeiner Mastix" führt. Der in Afghanistan und Beludschistan gewonnene und von dort nach Bombay gebrachte Mastix kommt unter der Bezeichnung „Bombay-Mastix" oder „Ostindischer Mastix" auf den Londoner Markt. In Ostindien heißt er „Mustagirumi". Das in Nordafrika gesammelte mastixähnliche Harz verwendet man als Kauharz.

b) Gewinnung.

Der Mastix, welcher in kleinen Mengen aus den besonders in der Rinde der Mastixpflanzen vorkommenden, von dünnwandigem Parenchym umgebenen Harzgängen (von 0,2 mm Durchmesser) freiwillig ausfließt und in Tropfenform an den Zweigen erhärtet, wird behufs Erzielung einer größeren Ausbeute dadurch gewonnen, daß man in die Rinde der Mastixbäume von

der Wurzel an bis zu den Ästen zahlreiche, dicht nebeneinanderstehende Einschnitte der Länge nach oder über's Kreuz mittels eines Messers macht, worauf dann der Harzsaft bald ausfließt. Letzterer erstarrt teils an den Wundstellen, teils sickert er zu Boden und erhärtet dort zu Körnern (Tränen). Behufs Gewinnung eines reineren Produktes werden Steinplatten auf die Erde um die Stämme gelegt, von denen man das nach ca. 2 bis 3 Wochen genügend erhärtete Harz sammeln kann. Die Einsammlung dauert 2 Monate lang; jeder Baum liefert 4—5 kg Mastix. Das an den Wundstellen zu kugeligen oder getropften Körnern erstarrte Harz wird auch nach ca. 2 Wochen abgenommen und wegen seiner vorzüglichen Qualität sorgfältig in mit Baumwollenzeug ausgelegte Körbchen gesammelt. Das auf die Erde zwischen die Steinplatten getröpfelte und nach dem Erhärten gesammelte Harz bildet wegen seiner Verunreinigung die geringste Mastixsorte.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Mastix besteht aus wenig (1—2 %) ätherischem Öl, welches kräftig, aber angenehm balsamisch riecht, bei 155—160 ° C siedet und wahrscheinlich δ-Pinen als Hauptbestandteil enthält. Ferner enthält der Mastix 80—90 % eines in kaltem Weingeist löslichen Harzes, Alphaharz (α-Harz) und 10—20 % eines in kaltem Weingeist unlöslichen Harzes, Betaharz (β-Harz). Das Alphaharz führt den Namen „Mastixsäure" und besitzt die Formel $C_{20}H_{32}O_2$; das Betaharz — „Masticin" genannt — hat die Formel $C_{20}H_{32}O$. Die Säurezahl des Mastix ist 63,1, die Verseifungszahl 70,1 [1]). Mastix ist in Alkohol (spezifisches Gewicht 0,830) bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils löslich; die erhaltene Lösung reagiert sauer.

---

[1]) Nach Coffignier.

Von warmem Aceton, Äther und Chloroform wird das Harz völlig, von Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl reichlich aufgelöst. In Mono- und Dichlorbenzol ist Mastix vollständig löslich. Bombay-Mastix löst sich u. a. in absolutem Weingeist und in warmem Aceton vollständig auf.

Reiner Mastix bildet längliche oder rundliche Körner (Durchmesser 0,5—2 mm) von gelblicher (blaßgelb), im frischen Zustande grünlicher Färbung; einzelne Körner erscheinen auch goldgelb und zeigen stellenweise eine Neigung in's Rötliche. Die Körner sehen außen wie bestäubt aus und sind stets mehr oder minder trübe. Der Bruch des spröden Harzes ist muschelig und glasglänzend. Es erweicht beim langsamen Kauen im Munde und schmeckt dabei aromatisch, nicht unangenehm. Auf 80 ⁰ C erhitzt, wird Mastix weich und fängt bei ca. 96 ⁰ C zu schmelzen an; zwischen 105 und 120 ⁰ C erscheint er unter beginnender Zersetzung völlig geschmolzen. Bessere Sorten erweichen erst bei ca. 99 ⁰ C, geringere bei 80—93 ⁰ C. Beim Erhitzen verbreitet das Harz einen balsamischen Geruch. Das spezifische Gewicht des Mastix ist 1,04 (oft 1,05) bis 1,07.

d) Verwertung in der Industrie.

Der Mastix wird als Räuchermittel und in der Pharmazie als Bestandteil von Pflastern verwendet. Er dient auch zur Herstellung von Kitten für Edelsteine, Glas usw. Man vermischt zu letzterem Zwecke seine weingeistige Lösung mit einer Lösung von Hausenblase. Vielfach wird der Mastix zur Fabrikation von Firnissen, entweder zu reinem farblosen Mastixfirnis oder auch zusammen mit Schellack und Bernstein benützt. Namentlich bedient man sich des Mastix zur Bereitung von Firnis für Vergoldung von Holz; auch als Zusatz zu photographischem Negativlack wird er gebraucht. Schon seit Alters her ist der Mastix als Kauharz bekannt. Im

Orient verwendet man geringere Mastixsorten zur Erzeugung eines alkoholischen Getränkes, „Raky“ oder „Mastiki“ genannt.

9. Sandarak.

a) Abstammung und Vorkommen.

Die Stammpflanze des echten Sandarak (Sandarach) ist nach Wiesner Callitris quadrivalvis, ein zur Familie der Koniferen (Zapfenträger) gehörendes, hauptsächlich in den Gebirgen des nordwestlichen Afrika heimisches, baumartiges Gewächs, welches eine Höhe bis zu 6 m erreicht. Andere, ebenfalls der Gattung Callitris angehörende Pflanzen, besonders Callitris Preissii (Familie Koniferen), die in Südaustralien wachsen, liefern auch dem Sandarak ähnliche Harze. Nach Coffignier ist Thuja articulata, ein in Nord- und Westafrika, sowie auch in Nordamerika vorkommender Baum, die Stammpflanze des Sandaraks. Mit dem echten Sandarak darf der sogenannte deutsche Sandarak, ein aus alten Stämmen des Wachholders (Juniperus communis *L.*), namentlich an der Wurzel ausfließendes Harz, nicht verwechselt werden. Im Handel kommt hauptsächlich der afrikanische Sandarak (von Callitris quadrivalvis), welchen man aus Marokko (Mogador, Casablanca, Mazagan) und Algier nach Europa exportiert, vor. Für den deutschen Handel ist Hamburg der Hauptplatz; außerdem wird aber viel Sandarak auch über Marseille und Triest in den Handel gebracht.

Der afrikanische Sandarak besteht meist aus länglichen oder auch rundlichen, der australische hingegen nur aus länglichen und hinsichtlich der Länge die Körner der ersten Sorte noch übertreffenden, dabei auch einen größeren Durchmesser (als die afrikanischen) aufweisenden Körnern oder Tränen. Im übrigen unterscheiden sich beide Sorten noch durch den Geruch, welcher bei dem afrikanischen Sandarak nur sehr schwach aromatisch,

bei dem australischen aber deutlich balsamisch ist. In neuerer Zeit kommt auch künstlicher Sandarak in Tränenform (aus Kolophonium erzeugt) vor.

b) Gewinnung.

Das Sandarakharz entsteht in der Rinde der Mastixbäume. Der Harzsaft fließt aus den in der Innenrinde befindlichen Harzgängen teils freiwillig, teils infolge gemachter Einschnitte aus. Um eine größere Ausbeute an Harz zu erzielen, wird die Rinde an Stamm und Ästen angeschnitten. Das als terpentinartige Masse ausfließende Harz wird nach dem bald erfolgenden Erstarren gesammelt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Sandarak besteht der Hauptsache nach aus zwei freien Säuren, nämlich der Sandaracolsäure, $C_{43}H_{61}O_3(OH)(OCH_3)COOH$, von der 85 %, und der Callitrolsäure, $C_{64}H_{82}O_5(OH)COOH$, von welcher 10 % vorhanden sind. Außerdem enthält Sandarak ätherisches Öl (ca. 1 %) und Bitterstoff, zusammen 2,84 % ausmachend; ferner Wasser 0,56 %, Asche 0,10 % und Unreinigkeiten 1,50 %. Die Säurezahl des Sandaraks ist 139,7, seine Verseifungszahl 154,3. Sandarak ist in Alkohol (96 %), Äther, Aceton und Amylalkohol völlig löslich; Tetrachlorkohlenstoff löst ca. 21 %, Schwefelkohlenstoff (in kochendem Zustande) ca. 30 % Sandarak auf; von Benzin werden ca. 33 % und von Chloroform fast 44 % Sandarak aufgelöst. Auch in Kalilauge (0,5—1 %) ist Sandarak vollständig löslich. Die oben genannte Callitrolsäure löst sich in konzentrierter Kalilauge auf, während Sandaracolsäure darin nicht löslich ist. Beide Säuren (Callitrol- und Sandaracolsäure) lösen sich aber in verdünnter Kalilauge, ferner in Alkohol, Äther und Aceton auf; in Benzol, Chloroform und Petroläther sind sie jedoch unlöslich. Wie schon früher erwähnt wurde, bildet der im Handel vorkommende Sandarak spröde, meist

längliche Körner, oft auch stalaktitische Massen. Runde Körner haben einen Durchmesser von ca. 0,5—1,5 cm; die vorwiegend vorhandenen länglichen Formen erreichen eine Länge bis zu ca. 3,5 cm. Der Bruch ist schwach muschelig und glasglänzend; die Färbung erscheint selten wasserhell, gewöhnlich schwach weingelb oder gelb, öfters in ein helles Rötlichbraun übergehend. Die Oberfläche der Stücke zeigt sich häufig wie mit weißem Pulver bestreut. Sandarak ist härter wie Mastix; er erweicht beim Kauen nicht, sondern wird zu einem feinen, nicht an den Zähnen haftenden Pulver zerrieben; dabei schmeckt er sehr wenig aromatisch, aber etwas bitter. Der Geruch des Harzes ist sehr schwach aromatisch.

Das spezifische Gewicht des Sandarak beträgt meist 1,05—1,07; es kommt aber mitunter ein Harz vor, das eine höhere Dichte (z. B. 1,09) besitzt. Sandarak schmilzt bei 145—148° C.

Über den Unterschied zwischen afrikanischem und australischem Sandarak wurde schon oben berichtet.

d) Verwertung in der Industrie.

Sandarak wird manchmal medizinisch verwendet; auch dient er als Räuchermittel. Hauptsächlich findet er Anwendung bei der Herstellung von verschiedenen Firnissen; er erteilt letzteren Glanz und eine gewisse Härte. Vielfach benützt man Sandarak zur Bereitung von Lacken, welche zu photographischen Zwecken gebraucht werden. Er dient in gepulvertem Zustande als sogenanntes Radierpulver, welches, auf Papier gerieben, das Ausfließen und Durchschlagen der Tinte, besonders auf radierten Stellen, verhindert. Auch als Zusatz zu Kitten (z. B. für Wasserleitungsröhren) wird Sandarakharz verwendet.

10. Gummilack.

a) Abstammung und Vorkommen.

Der Gummilack (Lackharz oder Lack) entsteht bekanntlich dadurch, daß die Gummilack-Schildlaus (Coccus lacca *Kerr*, Carteria Lacca *Signoret*) in die jungen Triebe der Gummilackbäume einsticht, worauf der Harzsaft ausfließt. Außer Coccus lacca kennt man in Indien noch zwei andere Insekten, welche die Bildung des Stocklackes veranlassen; letztere sind: Coccus cacti und Coccus maniparus. Außer vom Gummilackbaum (Croton lacciferum *L.*, Familie Euphorbiaceen) wird auch namentlich von Butea frondosa *Roxb.* (Familie Leguminosen) und vom Khusumbaum (Schleichera trijuga *Willd.*, Familie Sapindaceen) viel Gummilack (Stocklack) gesammelt. Ferner bildet sich auf verschiedenen Ficusarten (Ficus indica, religiosa, laccifera usw., Familie Moraceen) und anderen Gewächsen, welche in Indien (Bengalen, Siam, Anam) heimisch sind, sowie auf Urostigma rubescens *Miq.* (Familie Moraceen) und einer Weide (genannt Durian), welch' letztere Pflanzen in Sumatra vorkommen, häufig Gummilack. Den besten Lack und auch die größte Menge liefern Butea frondosa (indisch = palas, prass oder dhaz), Ficus religiosa (indisch = pepul) und Schleicheria trijuga (indisch = roosum).

Man unterscheidet im Handel: Stocklack (Stangenlack) und Körnerlack.

Die Güte des Stocklackes beurteilt man im Handel nach dem Feuer seiner Färbung und der Dicke der auf den Zweigen sitzenden Schichten. Der undurchbohrte Lack, aus dem die Jungen noch nicht ausgeschlüpft sind, ist der geschätzteste. Der Körnerlack, auch Samenlack genannt, kommt in Form kleiner Körnchen von gelblichrötlicher Färbung, welche oft nur noch sehr wenig Farbstoff enthalten, im Handel vor.

Aus dem Gummilack gewinnt man den Schellack.

Letzterer ist ein Kunstprodukt, welches aber als Ware allgemein den Rohstoffen beigezählt wird. Ferner wird aus dem Gummilack-Farbstoff ein Tonerdelack, der sogenannte Lac-dye, dargestellt, welcher auch im Handel vorkommt.

Die größte Menge des brauchbaren Stocklackes kam bisher von Upper Burmah und von Shan-States; der Hauptmarkt ist Colintha, wo man auch aus dem rohen Stocklack Schellack bereitet. Siam-Stocklack ist die beste Sorte; auch Assam-Lack und Burmah-Lack sind sehr geschätzt. Kalkutta betreibt jetzt den bedeutendsten Handel in Gummilack. Es wird dort fast alles Rohmaterial von den Wäldern von Bengalen und Burmah zu Schellack verarbeitet. Auch die an verschiedenen Orten in Zentral- und Nordindien erzeugten Schellackmengen gelangen nach Kalkutta, welches der Hauptausfuhrhafen für Gummilack ist; nur kleinere Quantitäten von Lack werden von Bombay aus in den Handel gebracht. Den in Burmah gewonnenen Stocklack schafft man zum Teil nach Madras und Singapore, von welch' letzterem Platze er nach Europa verschifft wird, zum Teil bringt man denselben aber auch über Rangoon und Moulmein nach Kalkutta und verarbeitet ihn dort zu Schellack.

b) Gewinnung.

Die schon oben erwähnten Lackinsekten bewirken durch ihre Stiche in die jungen, saftigen Triebe der Gummilackbäume die Entstehung des Stocklackes. Nur die flügellosen, befruchteten Weibchen rufen den Ausfluß des Harzsaftes hervor; letzterer fließt von den jungen nach den älteren Trieben und umhüllt diese nach dem Erhärten in Schichten.

Die Masse, welche das Lackinsekt bildet, ist zellenartiger Natur, von mehr oder minder dunkelroter Färbung, auch hier und da orangegelb, halb durchsichtig; sie be-

sitzt kristallinischen Bruch. Die Lacksubstanz dient zur Aufnahme der Eier und zur Entwicklung der Larven. Wenn die Weibchen von der harzigen Absonderung, welche sie durch Verletzung der Pflanze hervorrufen, vollkommen bedeckt sind, legen sie die Eier und sterben bald nachher; von der harzigen Substanz sind sie derart umhüllt, daß von ihnen nichts mehr sichtbar ist. Innerhalb der die Zweige umhüllenden Harzmasse entwickeln sich die Larven, welche dann, dieselben durchbrechend, aus Löchern hervorkommen und die Zweige in so großer Menge umschwärmen, daß Äste und Zweige mit einem roten Staub bedeckt erscheinen. Der rote Farbstoff ist immer im Körper der Mutter enthalten, und die Larve nährt sich von ihm bis zum Auskriechen; dieser Farbstoff kommt im Handel als Lac-dye vor. Die Bäume, welche Stocklack liefern, sondern auch andere harzige Produkte ab, welche einen mehr oder weniger gummiartigen, harzigen oder seifenähnlichen Charakter haben. Aus Butea frondosa fließt z. B. im Oktober und November ein blutroter Saft aus, welcher schnell und hart trocknet und einen schönen Glanz zeigt. Von Schleicheria trijuga erhält man den meisten Stocklack von lichter Färbung, und es wird daraus der beste Schellack hergestellt. Butea frondosa gibt eine rote Masse, welche einen Schellack von granatroter Farbe und eine bedeutende Menge dunkelgefärbten Lac-dyes liefert.

Man überläßt in Indien die Fortpflanzung und Erhaltung der Insekten meistens der Natur, aber auch die künstliche Fortpflanzung wird dort geübt.

Die oben erwähnten Schichten haben eine Dicke von 3 bis 8 mm, manchmal aber auch von mehreren Zentimetern; sie sind dann fast immer von Rinden- und Zweigstückchen durchsetzt. Wenn das Harz starr geworden ist, so bricht man es entweder sammt den Zweigen von den Bäumen ab, oder es werden die Harzkrusten von den Zweigen abgenommen. Im ersteren

Falle entsteht der Stocklack (Stangenlack), im letzteren der Körnerlack oder Samenlack. Das Sammeln erfolgt in den Monaten Februar und März. Aus dem Stocklack bereitet man Körnerlack dadurch, daß man die durch Ablösen des Harzes von den Zweigen erhaltene gekörnte Masse im Wasser mit den Füßen austritt. Es werden hierdurch den Körnern anhaftende Verunreinigungen (von Insekten usw.) entfernt. Man gewinnt auch aus dem Stocklack, bzw. Körnerlack, sowohl in seiner Heimat wie in Europa den darin enthaltenen Farbstoff in Form einer Lackfarbe. Bei uns wird letztere in der Weise hergestellt, daß man zunächst aus dem Körnerlack mittels einer Lösung von kohlensaurem Alkali den Farbstoff auszieht und ihn sodann aus dem so erhaltenen Extrakt durch Alaunlösung ausfällt; der Niederschlag bildet getrocknet den sogenannten Lac-dye.

Behufs Gewinnung des Schellacks trennt man die leicht schmelzbaren Harze des Gummilacks, welche den eigentlichen Schellack bilden, von den schwer schmelzbaren und den Verunreinigungen.

Der Prozeß der Schellackfabrikation aus rohem Stocklack zerfällt in folgende Manipulationen: 1. Trennung der Harzmasse vom Holz; 2. Scheidung der Harze von Farbstoff; 3. Umwandlung des Harzes in Schellack; 4. Bildung der Kuchen des Lac-dye. Gewöhnlich wird die Erzeugung von Schellack in sehr primitiver Weise vorgenommen. Von den zur Schellackbereitung benützten Methoden soll hier zunächst die einfachste angeführt werden.

Man zerkleinert den Stocklack und bringt ihn sodann in längliche, schlauchartige, leinene Säcke, welche bis zum Flüssigwerden des Harzes erwärmt und dann ausgewunden oder ausgepreßt werden. Die ablaufende Masse läßt man auf Pisangblätter laufen, auf denen das Harz erhärtet. Nach einer anderen, besseren Methode, die auch den Vorzug besitzt, daß man jede Überhitzung,

welche den Schellack leicht verdirbt, verhütet, wird zunächst ein schmiedeeisernes Rohr in Form einer Spirale mit nach unten enger werdenden Windungen gebogen, so daß dadurch die Wandung eines Trichters entsteht, dessen Seiten gegeneinander eine Neigung von 60 ^{0} besitzen. Das Innere dieses durch das eiserne Rohr gebildeten Trichters überzieht man mit einem feinen Drahtgeflecht in Form eines Filters, füllt dieses mit Harz an und leitet dann durch das Schlangenrohr gespannten Wasserdampf von ca. 135 ^{0} C ein. Das schmelzende Harz filtriert durch das Drahtfilter und kann dann in Form von dünnen Plättchen gewonnen werden, indem man es auf ein Paar kalt und feucht gehaltene Metallplatten (Metallwalzen) fließen läßt.

In neuerer Zeit gewinnt man Schellack mit Hilfe von Maschinen. Der Stocklack wird zuerst von den Zweigen mittels einer durch Dampf getriebenen Maschine losgelöst. Der vom Holz befreite Stocklack fällt dabei in ein Sieb und die Zweige seitwärts auf einen Haufen. Nach dreimaligem Passieren der Maschine erscheint der Stocklack in feinstgemahlenem Zustande, und nachdem er ein weiteres Sieb passiert hat, wird er auf dem Fußboden in einem Haufen vereinigt. Den allenfalls noch an den Zweigen hängenden Lack beläßt man am Holze und verkauft ihn weiter, während das reine Holz als Brennmaterial zum Heizen der Kessel verwendet wird. Den Stocklack wäscht man nunmehr in großen eisernen, innen mit Querstangen versehenen Trommeln mittels Dampfes und heißen Wassers und behandelt ihn dann während 24 Stunden in weiten, geräumigen Kufen mit Wasser, um den Farbstoff zu beseitigen. Hierauf wird der Lack durch heiße Luft getrocknet und nach dem Trocknen in verschlossenen Kesseln geschmolzen; alsdann setzt man in weiten, offenen, mittels Dampfes geheizten Trögen das Schmelzen fort. Es wird hier dem Schellack etwas Harz zugesetzt, damit er leichter fließt

und um zu verhüten, daß derselbe überkocht und sich an den Gefäßen anhängt. Das Harz, welches man verwendet, wird allgemein zu diesem Zwecke gebraucht. Rings um die Tröge herum befindet sich eine Anzahl Zinkzylinder, die unter einem Winkel von 45° aufgestellt sind. Diese mit Hähnen versehenen Zylinder sind mit lauwarmem Wasser gefüllt, welches auf einer gewissen Temperatur (nicht zu heiß und nicht zu kalt) erhalten wird, da sonst der flüssige Lack entweder nicht erhärtet oder aber teils in zu kleinen Stücken abspringt, unter Umständen auch zu fest auf dem Zink haftet. Eine gewisse Menge Lack wird mittels einer Holzschaufel aus dem Trog herausgenommen und von einem Arbeiter mit einem faserigen Gerät auf einen Zylinder gestrichen und auf diesem dünn aufgebreitet. Der Lack beginnt sofort zu erhärten und erhält eine lackartig biegsame Beschaffenheit. Wenn die Lackschicht ganz fest geworden ist, wird sie abgenommen, und jene Stücke, welche zu dick sind, werden in einem Kessel nochmals geschmolzen. Die dünnen Stücke hängt man in einem großen Raume auf Stricken behufs vollständigen Trockenwerdens auf. Schon nach kurzer Zeit werden sie abgenommen und verpackt. Wie man schon oben erwähnte, geht bei der Wässerung des Stocklackes der Farbstoff in Lösung. Man schlägt ihn mit Alaun nieder und fertigt aus dem Niederschlage kleine viereckige Kuchen. Lac-dye oder Lac-lac wird gemahlen und gereinigt; er stellt dann ein hellrotes Pulver dar.

Um aus dem Schellack das Wachs (Schellackwachs, Schellackfett) abzuscheiden, kocht man 100 Teile Schelllack, 50 Teile kohlensaures Natrium (Soda) und 2000 Teile Wasser so lange, bis sich das Wachs in geschmolzenem Zustande an der Flüssigkeitsoberfläche angesammelt hat. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Wachs abgenommen, die Flüssigkeit filtriert und angesäuert, worauf sich das Harz bröckelig abscheidet.

Nach dem Abfiltrieren schmilzt man die bröckeligen Massen zusammen. Das so gereinigte Harz besitzt die Härte des rohen Schellacks; es erweicht in siedendem Wasser, ohne zu schmelzen.

Behufs Herstellung von gebleichtem Schellack gibt es mehrere Methoden. Man bedient sich zum Entfärben des Schellacks der Knochenkohle, des Chlorkalks (bzw. des aus letzterem und kohlensaurem Kalium oder Natrium bereiteten unterchlorigsauren Kaliums oder Natriums) und des schwefligsauren Natriums. Durch das Verfahren mit Knochenkohle, bei dem man die weingeistige Schelllacklösung mit grobgepulverter, mittels Salzsäure ausgezogener und ausgewaschener Knochenkohle mengt und bis zur Entfärbung stehen läßt, sodann (ohne Anwendung von Wärme) filtriert, werden gute Resultate erzielt; die erhaltene farblose Schellacklösung eignet sich besonders zum Polieren von Metallgegenständen. Auf letztere würde schon das Vorhandensein einer geringen Menge Chlor (wie es bei mit Chlor gebleichtem Schellack vorkommt) nachteilig einwirken. Um jede schädliche Wirkung des bei den folgenden Verfahren durch die verwendete Salzsäure etwa frei werdenden Chlors unmöglich zu machen, bedient man sich eines Zusatzes von schwefligsaurem Natrium. Nach der Methode von Sauerwein werden einerseits 5 Teile Schellack in einer Sodalösung (2 Teile Soda auf 120 Teile Wasser) gelöst, anderseits rührt man 6 Teile Chlorkalk mit Wasser an, versetzt die durchgeseihte Flüssigkeit mit so viel Soda, bis diese keinen Niederschlag mehr erzeugt, und verdünnt die abfiltrierte Flüssigkeit mit Wasser bis zu 120 Teilen. Sodann wird die Schellacklösung mit der Lösung des unterchlorigsauren Natriums (entstanden aus Chlorkalk und Soda) gemischt, und der Mischung setzt man so viel verdünnte Salzsäure vorsichtig zu, daß der hierdurch bewirkte Niederschlag beim Umschütteln sich noch wieder löst. Sodann wird die Flüssigkeit 1—2 Tage dem direkten

Sonnenlichte ausgesetzt und filtriert. Dem Filtrat setzt man etwas schwefligsaures Natrium (siehe oben) und dann so viel Salzsäure zu, bis alles Harz ausgefällt ist. Letzteres wird wiederholt in reinem, kaltem Wasser ausgewaschen, dann in kochendem Wasser zusammengeschmolzen und darin geknetet. Nach Abgießen des Wassers zieht man das gebleichte Harz in noch warmem Zustande aus, legt es zusammen, zieht es wieder aus und wiederholt diese Manipulation so lange, als die Temperatur es erlaubt; das Harz erhält dadurch einen seidenartigen Glanz und wird schließlich in Stangen ausgerollt.

Nach dem Verfahren von Eder werden 10 Teile Schellack mit 4 Teilen kristallisierter Soda in 120 bis 150 Teilen Wasser in einem kupfernen Kessel heiß gelöst, und dann filtriert man die violette Lösung durch Leinwand. Ferner werden 10 Teile Chlorkalk mit einer Sodalösung (10—12 Teile kristallisierte Soda auf 200 Teile Wasser) verrieben; die Lösung setzt man nach dem Filtrieren zu obiger Schellacklösung. Dem erkalteten Gemenge wird vorsichtig verdünnte Salzsäure zugefügt, bis sich etwas Schellack krümelig auszuscheiden beginnt. Man läßt die Flüssigkeit zunächst 2—3 Tage stehen und fällt sodann aus derselben den Schellack mittels konzentrierter Salzsäure aus. Hatte man einen verhältnismäßig reinen Schellack zu bleichen, so wird die krümelige Ausscheidung sofort auf Leinwand gesammelt, gut gewaschen und hierauf zusammengeschmolzen. Unreiner Schellack muß aber mehrere Stunden in der sauren Bleichflüssigkeit bleiben. Doch empfiehlt es sich, die Bleichung in der alkalischen Flüssigkeit vorzunehmen, da der fein verteilte Schellack in der sauren Flüssigkeit brüchig und spröde wird. Den ausgefällten Schellack trägt man in kochendes Wasser ein, wodurch er eine solche Weichheit erlangt, daß man ihn beliebig formen kann. Durch starkes Kneten und Ziehen erhält er einen schönen Seidenglanz.

Nach Wittstein wird 1 Teil Chlorkalk in 4 Teilen Wasser verteilt und dann so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium (1 Teil Potasche auf 3 Teile Wasser) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; nach dem Absetzen des letzteren filtriert man die klare Flüssigkeit ab. Zu dieser Bleichflüssigkeit (unterchlorigsaures Kalium) setzt man nach und nach eine weingeistige Schellacklösung (1 Teil blonder Schellack in 4 Teilen Weingeist von 90 %) und läßt nach gutem Schütteln die Mischung einige Zeit stehen. Behufs Ausfällung des Harzes verdünnt man die erforderliche Menge Salzsäure mit ca. 8 Teilen kaltem Wasser und fügt dieser Mischung unter Umrühren obige Schellackmischung bei. Das sofort niederfallende Harz wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen, dann in kochendem Wasser zusammengeschmolzen und darin so lange geknetet, als das Wasser noch gefärbt abfließt. In noch warmem Zustande zieht man das Harz dann aus, legt es wieder zusammen, zieht es wieder aus und behandelt dasselbe weiter, wie es bei dem Sauerwein'schen Verfahren (siehe oben) angegeben wurde.

Bei allen angegebenen Methoden wird die Ausfällung des Harzes mittels verdünnter Salzsäure vorgenommen; man bedient sich jedoch zur Fällung am besten der Essigsäure.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Stocklack besteht aus 74,5 % Reinharz, 6,5 % Farbstoff und 6,0 % Wachs; der Rückstand (Sand, Insektenhäute, Holzstückchen) macht 9,5 % aus, und der Wasserverlust usw. beträgt 3,5 %. Von dem Reinharz sind 35 % in Äther löslich und 65 % in Äther unlöslich. Der in Äther lösliche Anteil des Harzes ist größtenteils aus freien Fettsäuren, dann geringen Mengen einer wachsartigen, sauer reagierenden und stark nach Schellack riechenden Substanz zusammengesetzt; auch ein

resenartiger Körper und Erythrolaccin, $C_{14}H_8O_5 + H_2O$, durch das die gelbe Farbe des Schellacks hervorgerufen wird, sowie Bitterstoff sind vorhanden. Durch Chlor (siehe Bleichen) wird das Erythrolaccin entweder zerstört oder verändert. Der in Äther unlösliche Anteil des Reinharzes ist der Resinotannolester der Aleuritinsäure. Die letztere, $C_{12}H_{25}O_2COOH$, ist eine Fettsäure, welche außer anderen Fettsäuren bei der Verseifung des ätherunlöslichen Anteiles (des Reinharzes) neben einem Harzalkohol (Resinotannol) gebildet wird. Nachdem bei fast allen Harzen nur aromatische Säuren als harzesterbildend nachgewiesen wurden, bezeichnen Tschirch und Farner Gummilack als ein „Fettharz", da die Aleuritinsäure eine Fettsäure ist.

Um das Reinharz zu erhalten, mußte man den Stocklack zuerst von Wachs und Farbstoff befreien. Wird das Rohharz mit Petroleumäther behandelt, so geht Wachs in Lösung; letzteres ist eine amorphe, dunkelgelbe Masse. Nach früheren Untersuchungen besteht das bei der Auflösung des Schellacks in Sodalösung abfallende Schellackwachs aus freien Wachsalkoholen, Wachs und einem in heißem Weingeist unlöslichen Körper.

M. Gascard hat festgestellt, daß ungefähr die eine Hälfte des Wachses aus freiem Myricylalkohol und die andere Hälfte aus den Melissinsäure-, Cerotinsäure-, Ölsäure- und Palmitinsäureestern des Myricylalkohols besteht.

Schellack besitzt (nach Gascard) folgende Zusammensetzung:

In kaltem Alkohol lösliches Harz .	52,50 %,
in heißem Alkohol lösliches Wachs .	28,25 %,
in heißem Benzin lösliche Bestandteile	13,00 %,
Insektenreste	4,00 %,
Verlust	2,25 %.

Um die Handelssorten des Stocklackes auf ihre Reinheit (besonders bezüglich einer Beimengung von

Koniferenharz bzw. Kolophonium) zu prüfen, kann man das Verhalten derselben bei der Behandlung mit Petroläther (siehe oben) benutzen. In letzterem sollen nur bis ca. 3 % von echtem Harz löslich sein. G. Weigel erhielt aus hellem indischen, sogenanntem „Blut- oder Knopflack“ 14,6 % in Petroläther lösliche Bestandteile, während dunkler Tonkinblutlack nur 1,6 %, dunkler geblockter Tonkinschellack ebenfalls 1,6 % und orangefarbiger Blätterschellack 1,8 % an Petroläther abgaben. Demzufolge war die zuerst erwähnte Sorte mit mindestens 12 % fremdem Harz verfälscht; der vom Lösungsmittel befreite Harzauszug roch auch besonders beim Erwärmen charakteristisch nach Fichtenharz. Die Untersuchung ist in der Weise auszuführen, daß man Blutlack, bzw. Schellack, in gepulvertem Zustande mit gewaschenem Flußsande reichlich mengt und dann im Soxhletapparate einige Stunden mit Petroläther extrahiert.

Nach der Entfernung des Wachses läßt sich aus dem Gummilack mittels warmen Wassers der Rohfarbstoff ausscheiden, welchen man auch aus Lac-dye darstellen kann. Der reine Farbstoff, Laccainsäure, $C_{16}H_{12}O_8$, bildet ein bräunlichrotes, kristallinisches Pulver. Erwähnenswert dürfte noch sein, daß bei der Behandlung des von Wachs befreiten Schellacks mit Alkalien eine balsamähnliche Masse, sogenannter flüssiger Schellack, $C_{46}H_{72}O_{12}$, erhalten wurde. Letzterer gibt, mit unverändertem Schellack gemengt, ein plastisches Harz von jedem Weichheitsgrade.

Gewöhnlicher Schellack ist in kaltem Alkohol mit Hinterlassung einer unlöslichen Substanz löslich; heißer Alkohol löst diese Substanz, gibt mithin mit Schellack eine fast klare Lösung, aber beim Erkalten scheidet sich die unlösliche Substanz wieder aus. Über die Abscheidung der unlöslichen Substanz (Schellackfett) aus dem Schellack wurde schon oben eingehend berichtet. Um eine klare weingeistige Schellacklösung herzustellen,

löst man 1 Teil guten, von den in Weingeist unlöslichen Teilen befreiten Schellack in 3—4 Teilen Weingeist (92 Vol.-%) in einer geräumigen Flasche auf dem Wasserbade auf und fügt dieser Lösung allmählich so viel destilliertes Wasser bei, bis sich eine käseartige Masse abscheidet und die darüberstehende Flüssigkeit völlig klar erscheint; für 3 Teile 92prozentigen Weingeistes ist gewöhnlich 1 Teil Wasser erforderlich. Man koliert das Ganze durch Leinen, preßt den rückständigen Kuchen aus und filtriert die vereinigten Flüssigkeiten durch Papier; den Preßrückstand kann man noch einmal mit Weingeist (67 Vol.-%) anrühren, auspressen, die Flüssigkeit filtrieren und der zuerst erhaltenen beimischen. Die filtrierte Flüssigkeit wird in eine Destillierblase gebracht, der Weingeist abdestilliert und das zurückbleibende Harz im Wasserbade getrocknet. Dieses gereinigte Harz löst sich in starkem Alkohol (von mindestens 96%) auf. Zur Entfernung der trübenden Bestandteile in der Schellacklösung benützt man auch Kreidepulver; es wird der weingeistigen Lösung (1 Teil Schellack auf 6 Teile 90prozentigen Alkohol) ein Teil Kreide unter Umschütteln beigemischt. Nach längerem Stehen klärt sich die Flüssigkeit und kann dann von dem gebildeten Absatz abfiltriert werden; für letzteren ist nur eine kleine Quantität Weingeist zum Nachspülen nötig.

Schellack löst sich in Äther, Schwefelkohlenstoff und flüchtigen Ölen nicht vollständig, hingegen leicht in Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie auch in kaltgesättigter Boraxlösung. Behufs Herstellung von Borax-Schellacklösung verwendet man auf 1 Teil gepulverten Schellack 2 Teile der Boraxlösung; der Schellack löst sich bei öfterem Umschütteln auf. In Ammoniakflüssigkeit quillt der Schellack auf und löst sich dann in Wasser; durch Säuren wird er aus dieser Lösung wieder gefällt.

Eine Schellack-Ammoniaklösung kann bereitet werden, indem man 3 Teile Schellack (blond), 1 Teil Ammoniak (Salmiakgeist) und 6—8 Teile Wasser 12 Stunden lang bei mäßiger Wärme stehen läßt und sodann kocht, bis die Lösung des Harzes erfolgt ist. Gebleichter Schellack (z. B. der nach dem Wittstein'schen Verfahren dargestellte) ist in starkem Alkohol löslich; nicht selten löst sich aber das gebleichte Harz nur sehr schwer in Weingeist auf. Behufs Erzielung einer guten Lösung empfiehlt es sich, zerkleinerten Schellack zunächst in Äther aufquellen zu lassen und dann erst mit starkem Alkohol zu behandeln.

Im Handel findet sich gebleichter Schellack vor, der in Weingeist klar löslich ist; aus diesem wurde das Schellackfett beseitigt. Es kommt aber auch gebleichter Schellack vor, welcher sich in Alkohol nur milchig trübe auflöst; in dieser Ware ist das Schellackfett noch vorhanden. Gebleichter Schellack enthält fast immer Wasser; es wird hierdurch eine Trübung der Schellacklösung hervorgerufen. Um das Wasser zu entfernen, wird der gebleichte Schellack zunächst gemahlen, und dann läßt man ihn auch noch einige Tage an der Luft zum Austrocknen liegen. Bemerkenswert dürfte noch sein, daß die Löslichkeit des gebleichten Schellacks bei längerer Aufbewahrung abnimmt; er wird im Laufe der Zeit in Weingeist schwer löslich und kann sogar unlöslich werden.

Über Stock- und Körnerlack wurde schon oben Einiges mitgeteilt. Stocklack kommt häufig durchlöchert im Handel vor; letzterer erscheint weniger stark gefärbt wie der undurchbohrte. Man unterscheidet helle und dunkle Sorten von Gummilack; erstere sind durchscheinend, letztere undurchsichtig. Gummilack besitzt im allgemeinen eine lichtbräunliche bis tiefbraunrote Farbe. Er ist geschmack- und geruchlos. Das spezifische Gewicht des Gummilacks ist gleich 1,139.

Der Schellack kommt im Handel (vom Farbstoff größtenteils befreit) als Klumpen- oder Kuchenlack in

Form von Klumpen oder in dünnen, durchscheinenden Plättchen (Tafeln) als Tafellack, licht- oder dunkelbräunlich gefärbt (blonder Schellack, Blutschellack usw.) vor. Beim Erwärmen erweicht das Harz, wobei sich ein eigentümlicher Geruch verbreitet. Das erweichte Harz, welches man leicht in Fäden ausziehen kann, wird auch in Form von Fäden gebracht und kommt als sogenannter „gesponnener Schellack" im Handel vor. Der gesponnene Schellack ist bronzeglänzend. Der nach einer der früher angeführten Methoden vom Farbstoff gänzlich befreite Schellack heißt „gebleichter Schellack". Er ist sehr weiß und besitzt einen seidenartigen Glanz; meist findet er sich im Handel in Form von Stangen.

Sowohl Gummilack wie Schellack werden nicht selten mit Kolophonium versetzt. Der Nachweis erfolgt durch Behandeln mit wasser- und alkoholfreiem Äther, welcher aus reinem Schellack nur 5—6 % auszieht, aber Kolophonium leicht vollständig auflöst. Auch mittels Petroläther, der nur 2—3 % Schellack, hingegen 90 % Kolophonium in Lösung bringt, kann das Vorhandensein des letzteren Harzes (wie früher schon erwähnt wurde) konstatiert werden.

Nachdem der Schellack zu den wichtigsten Harzen gehört, sollen hier die Methoden und Mittel, deren man sich zur Entdeckung von Verfälschungen desselben bedienen kann, etwas eingehender behandelt werden. Mancher Händler ist imstande, schon nach dem Geruche, welcher sich beim Zerbrechen einer zu prüfenden Schellackprobe bemerkbar macht, beurteilen zu können, ob ein Kolophoniumzusatz stattgefunden hat oder nicht. Der bei Anwesenheit von Kolophonium auftretende charakteristische Geruch verliert sich aber beim Lagern des Schellacks mehr und mehr. Qualitativ läßt sich ein Kolophoniumzusatz (weniger als ca. 7 %) nach Parry dadurch nachweisen, daß man die zu untersuchende Probe in Alkohol auflöst, die Lösung unter Umrühren

in Wasser gießt und das ausfallende Pulver auf einem Filter sammelt und trocknet. Das getrocknete Pulver reibt man dann mit Petroläther (siehe oben) an, und nach kurzer Zeit wird filtriert. Wenn man Wasser, in dem eine ganz kleine Menge Kupferacetat aufgelöst wurde, mit dem ätherischen Filtrat schüttelt, so bleibt letzteres bei Abwesenheit von Kolophonium ungefärbt, hingegen färbt sich beim Vorhandensein von Kolophonium die auf dem Wasser schwimmende Petrolätherschicht schön smaragdgrün. Beträgt der Kolophoniumzusatz mehr als 7 %, so kann man die Storch-Morawsky'sche Probe anwenden. Es wird zu diesem Behufe eine Lösung des zu prüfenden Schellacks in Essigsäureanhydrid hergestellt; bei Anwesenheit von Kolophonium färbt sich die Lösung beim Zusetzen eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure vorübergehend blau bis violett. Durch Ermittlung der Säure- und Esterzahl, sowie der Jodzahl (mit Hübl'scher Lösung) lassen sich Anhaltspunkte zur Schellackbeurteilung gewinnen. Als Durchnittswert für die Jodzahl kann man nach Umney bei Naturschellack 8,5 und bei Kolophonium 125 annehmen. Die Säurezahl für Reinschellack stellt sich durchschnittlich auf ca. 60, diejenige von Kolophonium aber selten geringer als auf 160. Die Esterzahl von Kolophonium beträgt ca. 5, hingegen die Esterzahl von Naturschellack durchschnittlich 165.

d) Verwertung in der Industrie.

Der Schellack dient zur Herstellung vorzüglicher spirituöser Firnisse; namentlich wird er zu Polituren verwendet. Nachdem die dunkelgefärbte, weingeistige Lösung des Schellacks auf damit überstrichenen Gegenständen einen gefärbten Überzug hinterläßt, benutzt man zur Erzeugung farbloser Überzüge gebleichten Schellack, über dessen Lösung schon berichtet wurde. Schellack dient für sich als Kitt; auch wird er zur Anfertigung

von solchem gebraucht; man versetzt ihn zu diesem Behufe meist mit Wachs und Terpentin. Mit einer Lösung von Kautschuk in Steinkohlenteeröl vermengt, liefert er den sogenannten Marineleim. Schellacklösung findet Anwendung beim Steifen von Filzhüten; auch benutzt man Schellack in der Appretur von Geweben. Ferner dient Schellack zur Bereitung von Schmelzlacken (Siegellack usw.). Gereinigter Schellack (hergestellt nach dem früher angegebenen Verfahren) in doppeltem Gewichte starken Alkohols (von mindestens 96 Vol.-%) gelöst und mit etwas Lavendelöl parfümiert, gibt den sogenannten Pariser Lack. Borax-Schellacklösung kann man zum Firnissen von photographischen Drucksachen verwenden. Eine hierzu geeignete Lösung wird nach folgender Vorschrift hergestellt: 10 Teile Dextrin löst man in 300 Teilen Wasser auf, und in dieser Lösung werden 24 Teile Borax, 4 Teile wasserfreies, kohlensaures Natrium und 100 Teile gebleichter Schellack unter Kochen zur Lösung gebracht.

Längere Zeit aufbewahrter gebleichter Schellack ist in Boraxlösung nicht mehr löslich; man hat deshalb zu obiger Lösung möglichst frische Ware zu verwenden. Borax-Schellacklösung kann, mit feinem Ruß angerieben, als unauslöschliche Tinte gebraucht werden. Schellack-Ammoniaklösung (Darstellung oben angegeben) läßt sich in vielen Fällen statt weingeistiger Schellacklösung benutzen; auch findet diese Lösung in Ammoniak, mit geeigneten Anilinfarben gefärbt, Verwendung zur Erzeugung von verschiedenen wasserdichten Anstrichen.

11. Die Xanthorrhöaharze.

a) Abstammung und Vorkommen.

Alle unter den Namen Akaroidharz, Botanybay-gum, Grass-tree-gum, Grasbaumgummi, Erdschellack und Nuttharz in den Handel kommenden Harze stammen von mehreren Arten der Pflanzengattung Xanthorrhoea, welch'

letztere zur Unterfamilie der Asphodeleen (Familie Liliengewächse oder Liliaceen) gehört. Die Xanthorrhoea-Arten (X. australis, X. arborea, X. hastilis, X. quadrangulata, X. Tateana, X. macronema usw.) sind auf dem australischen Festlande, auf Tasmanien und einigen anderen australischen Inseln heimisch. Im Handel unterscheidet man hauptsächlich zwei Sorten von Xanthorrhöaharzen, nämlich das rote und das gelbe.

Das rote Xanthorrhöaharz (rotes Akaroidharz oder Nuttharz) wird namentlich von X. australis, aber auch zum Teil von X. arborea gewonnen. Erstere Art wächst in Tasmanien, auf der Finders-Insel und in einem Bezirke, der von Gippsland bis zu der südöstlichen Grenze von Südaustralien reicht; letztere findet sich in Queensland und in Neu-Süd-Wales.

Das gelbe Xanthorrhöaharz (Botanybayharz, gelbes Akaroidharz, Blakbay-gum) erhält man hauptsächlich von X. hastilis, einem Grasbaume, der besonders im Küstengebiete Australiens vorkommt.

In neuerer Zeit findet sich auch westindisches Xanthorrhöaharz, welches von kultivierten Grasbäumen gewonnen wird, im Handel vor.

Das Material für die Harzbildung wird von der die Zellulose (Zellwände) stets begleitenden Holzsubstanz geliefert.

b) Gewinnung.

Das rote Akaroidharz bedeckt die Stämme von Xanthorrhoea australis in Lagen von 2 bis 4 cm Dicke, läßt sich leicht abheben und wird auf diese Weise gewonnen. Auch am Grunde der Grasbäume finden sich mitunter große Harzklumpen, die gesammelt werden.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das rote Akaroidharz besteht größtenteils, nämlich zu 85 %, aus Erythroresinotannolparacumarsäure-

ester, die weiter an Tannol gebundenen Säuren (Paracumarsäure und wenig Benzoësäure) machen 2 %, die freie Paracumarsäure 1 %, Paraoxybenzalhedyd 0,6 % aus; ferner sind ca. 10 % Verunreinigungen vorhanden.

Das gelbe Akaroidharz enthält als Hauptbestandteil Xanthoresinotannolparacumarsäureester (zu 80 %), die an Tannol gebundenen Säuren (Paracumarsäure 7 % und Zimmtsäure 0,6 %) machen 7,6 %, die freien Säuren (Paracumarsäure 4 % und Zimmtsäure 0,5 %) zusammen 4,5 %, Styracin und Zimmtsäurephenylpropylester 1 %, Paraoxybenzaldehyd (mit Vanillin) 0,6 % aus. Ferner sind 0,37 % eines gelben, storaxartig riechenden Öles und nahezu 6 % Verunreinigungen vorhanden.

Aus dem westindischen Xanthorrhöaharz wurde ein Resinotannol abgeschieden. Beim Destillieren liefert dieses Harz eine bedeutende Menge Cinnameïn.

Die Xanthorrhöaharze sind in Alkohol und Phenol löslich, in Äther unvollständig löslich und in Petroläther unlöslich.

Rotes Akaroidharz ist in Benzol und Toluol wenig, gelbes Akaroidharz in diesen Lösungsmitteln unlöslich. Westindisches Xanthorrhöaharz löst sich in Alkohol vollkommen auf.

Das rote Akaroidharz ähnelt in seiner Farbe sehr dem Drachenblut, doch unterscheidet es sich von dem letzteren besonders durch eine mehr bräunliche Farbe und durch seinen Glanz. Von allen übrigen Harzen ist es unterschieden durch die schon mit freiem Auge teilweise wahrnehmbaren morphologischen Verhältnisse. Die äußeren Gewebe der Xanthorrhöastämme verharzen nämlich nicht vollständig, sondern es bleibt ein Teil noch leicht erkenntlich übrig. Die untere, dem Stamme zugewendet gewesene Seite der Stücke erscheint fast flach (sehr wenig gewölbt), grauweiß, gar nicht verharzt und besteht aus fast unverändertem parenchymatischen Gewebe, in dem man bei mikroskopischer Betrachtung

Zellen mit Stärkekörnern, gelben Harztröpfchen und Kristallen von oxalsaurem Kalk, sowie rotes Harz enthaltende Zellen mit dicken, gelbbraunen Wänden (Steinzellen) erkennt. Die Oberseite ist an jedem Harzstücke höckerig, harzglänzend, zeigt muscheligen Bruch und scheint völlig verharzt zu sein, doch können auch hier (wenn auch in geringerer Menge) Gewebsreste nachgewiesen werden. Unverharzte oder halbverharzte, braune, prosenchymatische Gewebsstränge, welche senkrecht auf die parenchymatischen Gewebsschichten der Unterseite verlaufen, durchziehen das Innere der Stücke.

Das im Handel vorkommende rote Akaroidharz besteht häufig aus kleinen Stücken und Sand. Dünne Splitter des roten Akaroidharzes erscheinen dem unbewaffneten Auge im durchfallenden Lichte rubinrot.

Das gelbe Akaroidharz bildet rundliche oder etwas längliche, bis 3 cm starke Stücke oder große Klumpen, welche meist ausgehöhlt sind. Im Handel kommt es gewöhnlich in Bruchstücken vor. Es zeigt im frischen Zustande eine graugelbe bis leberbraune Farbe. Bei längerem Aufbewahren bedeckt sich das Harz mit einer rotbraunen Schicht. Das Verschmelzen völlig verharzter Gewebsteile mit noch unverharztem, teilweise noch wohlerhaltenem Gewebe, wie es bei rotem Akaroidharz beobachtet wird, kommt hier nicht oder nur sehr selten vor. Obwohl das gelbe Harz aus homogener (gleichartiger) Masse zu bestehen scheint, so ist dies doch nicht zutreffend; denn innen zeigt es sich teils blasig, teils wird es von kleinen, etwa hirsegroßen, hellen Mandeln durchzogen. Das Harz schmeckt aromatisch, ein wenig süßlich und riecht benzoëartig, dabei etwas an den Geruch von Fliederblüten erinnernd. Bei mikroskopischer Betrachtung mit schwachem Weingeist behandelter Harzsplitter sind halbverharzte Gewebsreste deutlich zu erkennen. Das westindische Xanthorrhöaharz ist heller rot wie das rote australische Akaroidharz.

d) Verwertung in der Industrie.

Das rote Akaroidharz verwendet man zur Herstellung gefärbter Weingeistfirnisse. Letztere sind den durch Auflösen von Drachenblut und Gummigutt in Weingeist, sowie durch Ausziehen von Safran mittels Weingeistes erhaltenen Firnissen vorzuziehen, da sie am Lichte nicht verbleichen.

Das rote Harz wird namentlich, mit weingeistiger Schellacklösung gemengt, als Goldfirnis zum Überziehen von Metallgegenständen (Messingwaren, Stanniol, Zinnkapseln) und von Holz benutzt. Nachdem die Lösungen der Akaroidharze die Eigenschaft besitzen, chemisch wirksame Lichtstrahlen stark zu absorbieren, so dienen sie auch zum Anstreichen von Fenstern in den Dunkelzimmern der Photographen.

In Nordamerika soll das rote Harz in großer Menge in der Lederfabrikation Verwendung finden; auch wird es dort massenhaft in der Papierfabrikation gebraucht, da sich die Kali- und Natronseifen der Xanthorrhöaharze zum Leimen des Papieres eignen. Die Akaroidharze benutzt man ferner bei der Bereitung feiner Siegellacke. Besonders geeignet zur Herstellung von Schmelzlacken soll das westindische Xanthorrhöaharz sein; es wird zu diesem Behufe entweder an Stelle von Schellack oder auch mit letzterem gemengt benutzt. In England dient das Harz zur Erzeugung feiner, angenehm riechender Seifen. Ferner wurde das Harz zur Darstellung von Paraoxybenzoësäure, Paracumarsäure und Pikrinsäure empfohlen. Zur Bereitung der letzteren Säure bedient man sich meist des gelben Akaroidharzes.

12. Japanischer Lack.

a) Abstammung und Vorkommen.

Der japanische Rohlack ist ein Produkt, welches von dem in Indien, China und Japan wildwachsenden

jedoch in beiden letzteren Ländern auch in ausgedehntem Maßstabe kultivierten Lackbaume, Rhus vernicifera *DC.*, einem zur Familie der Anacardiaceen gehörenden Gewächse, herstammt. Der meist dickflüssige Harzsaft des Lackbaumes (Ki-urushi genannt) ist der japanische Rohlack, welcher in Kübeln (3,7 kg enthaltend) in den Handel gebracht wird. Mittels eines eigenen Reinigungsverfahrens stellt man aus dem Rohlack auch gereinigten Lack (Ki-shô-mi genannt) her, welcher ebenfalls in den Handel kommt.

b) Gewinnung.

Die Stämme der Lackbäume werden in horizontaler Richtung mittels eines Ritzmessers verwundet; die Ritzwunde (sogenannter Gürtelschnitt) soll durch die äußere Rinde bis in den Bast hineingehen. An den verletzten Stellen tritt eine mehr oder minder dickflüssige Emulsion hervor, welche man, da sie nicht in reichlicher Menge hervorquillt, mit Hilfe eines Löffels oder eines Spatels aus der Wunde herauskratzt. Vom Frühjahr bis zum Herbst wird die Lackmasse gesammelt und von den Arbeitern in einen aus Holz oder aus Bambusrohr hergestellten Behälter gebracht. Wenn die Lackbäume infolge der starken Rindenverletzungen keinen Saft mehr hervorbringen, so werden sie geschlagen. Auch aus den abgehackten Ästen gewinnt man durch Auskochen derselben mit Wasser oder durch Erwärmen Rohlack, der aber sehr minderwertig ist. Um den Rohlack in gereinigten Lack überzuführen, befreit man ihn durch ein eigenartiges, noch nicht genügend bekanntes Preßverfahren von den Verunreinigungen.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Den Hauptbestandteil des japanischen Lackes bildet eine Säure, Urushin- oder Lacksäure, $C_{14} H_{18} O_2$, von der 60—80 % vorhanden sind. Wasser enthält der Lack

in sehr verschiedener Quantität, nämlich 10—34 %. Außerdem wurden in demselben 3—6 % Gummi (dem arabischen Gummi ähnlich), 1—3 % eiweißartiger Körper und eine geringe Menge einer flüchtigen Säure aufgefunden. Von der Gegenwart der letzteren sollen die giftigen Eigenschaften des japanischen Lackes herrühren. Unter dem Einflusse der im Lacke stets vorhandenen eiweißartigen Körper, welche als Ferment wirken, geht beim Erhärten des Lackes die in demselben vorkommende Lacksäure, $C_{14}H_{18}O_2$, infolge von Sauerstoffaufnahme in Oxylacksäure, $C_{14}H_{18}O_3$, über. Wird japanischer Lack längere Zeit mit Wasser in Berührung gelassen, so entzieht ihm das letztere einige Prozente fester Substanz. In Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen sich vom japanischen Lack ca. 60—80 % auf.

Der Rohlack stellt eine grauweiße Emulsion, welche mehr oder minder dickflüssig ist, dar. Der gereinigte japanische Lack bildet eine graue bis lohbraune, sirupdicke Masse. Das spezifische Gewicht beträgt bei Rohlack und gereinigtem Lack 1,0020—1,0379.

d) Verwertung in der Industrie.

Der japanische Lack dient zur Herstellung der berühmten japanischen Lackarbeiten. Das Lackieren wird bei einer Temperatur von 10—25 ° C (ohne Sonnen- oder künstliche Wärme) vorgenommen. Bedeutende Quantitäten des japanischen Lackes werden jetzt nach Deutschland und England exportiert. Man verwendet den echten japanischen Lack, sowie den ihm ähnlichen, ebenfalls aus Japan stammenden und von der Rhus-Compagnie (Frankfurt a. M.) in den Handel gebrachten Lack auch bei uns und in England zur Fabrikation wertvoller Lackarbeiten. Letztere übertreffen bekanntlich wegen ihres schönen Glanzes, ihrer großen Härte und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen und gegen Lösungsmittel alle mittels anderer Lacke hergestellten

Arbeiten. Namentlich gebraucht man jetzt den japanischen Lack zum Überziehen von Apparaten und Gefäßen, welche in der Technik verwendet werden.

B. Gummiharze.

Zu dieser Gruppe gehören: Gummigutt, Ammoniakgummi, Asant, Galbanum.

1. Gummigutt.

a) Abstammung und Vorkommen.

Gummigutt oder Gutti (englisch: Gamboge oder Cambogia) ist ein Gummiharz, welches hauptsächlich von zwei Arten der zur Familie der Guttiferen gehörenden Gattung Garcinia, nämlich Garcinia Morella und Garcinia Hanburyi, herstammt. Die Gummiguttbäume sind in Hinterindien (Siam, Singapore, Cambogia) und auf der Insel Ceylon heimisch. Außer den erwähnten Arten liefern auch die in Indien wachsende und sehr verbreitete Garciniaart, G. pictoria *Roxb.*, sowie die auf den Molukken und in Cochinchina vorkommende G. cochinchinensis *Chois.* Gummigutt. Die Gummiguttbäume, welche sich in den Dschungeln wildwachsend vorfinden, werden jetzt in den oben genannten Ländern kultiviert. Nach dem Lande der Produktion unterscheidet man siamesisches und ceylonisches Gummigutt.

Das siamesische Gummigutt ist die am meisten im Handel vorkommende Sorte; es wird aus Siam über Singapore und Canton nach England gebracht. Nach Form und Qualität teilt man diese Sorte in Röhrengummigutt, Kuchen- oder Schollengummigutt und gemeines Gummigutt ein. Das ceylonische Gummigutt ist kein europäischer Handelsartikel; es gleicht im ganzen in allen Eigenschaften dem siamesischen. Außer von den oben angeführten Arten der Gattung Garcinia erhält man auch von anderen minderwertige, gummigutt-

ähnliche Produkte, welche nicht in den europäischen Handel gelangen.

b) Gewinnung.

In einigen Gegenden Siams bricht man Blätter und junge Zweige der Gummiguttbäume und sammelt den ausfließenden gelblichen Milchsaft auf Baumblättern oder in Kokusnußschalen, woselbst er erstarrt. Auch wird der Saft von den Blättern usw. in flache, irdene Schalen gegossen, damit er an der Luft eintrocknet; die getrocknete Masse bringt man, in Baumblätter eingewickelt, in den Handel. Es werden aber auch Einschnitte in die Gummiguttbäume gemacht oder sogar Rindenstreifen vom Stamme abgelöst. Den in beiden Fällen ausfließenden Gummiharzsaft fängt man entweder zunächst in weiten Bambusrohren auf und gießt ihn dann in engere über, in denen das völlige Eintrocknen erfolgt, oder man läßt den Saft an den Stämmen in der Sonnenhitze erhärten und löst das getrocknete Produkt mit Messern ab. Um das Röhrengummigutt zu erhalten, wird die Bambushülle nach dem Eintrocknen des Harzsaftes mittels freien Feuers gesprengt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Gummigutt besteht aus Harz (Gummiguttgelb oder Gambogiasäure, $C_{60}H_{70}O_{12}$), von welchem es bis zu 86 % (beste Sorten) enthalten kann. Ferner sind Gummi, Wasser und Mineralbestandteile vorhanden; auch sehr wenig Stärkemehl (geringe Sorten) und Spuren von Zellulose wurden nachgewiesen.

Die größte Menge Gummiguttgelb (Harz) enthält das Röhrengummigutt, nämlich 74,2—86 %; in Kuchen- oder Klumpengummigutt beträgt die Harzmenge 64,3 bis ca. 68,8 % (Ceylongummigutt). In Röhren- und Kuchengummigutt wurden verschiedene Gummimengen, bei ersterem schwankend zwischen 15—23 %, bei letzterem zwischen 20—27 % aufgefunden. Von Wasser enthält

Gummigutt 4—10 %, gewöhnlich ca. 5 %. Die Verunreinigungen (mineralische Substanzen) machen ca. 0,7—4 % aus.

Das Gummiguttharz ist in Alkohol und Äther leicht löslich; die gelbrote Lösung des Harzes reagiert stark sauer. Wird die ätherische Lösung des Gummigutts eingedampft, so erhält man eine rote, amorphe Masse, die zerrieben ein schön gelbes Pulver liefert; letzteres ist in Wasser unlöslich, aber in Äther (weniger in Alkohol) löslich. Beim Anreiben mit Wasser gibt Gummigutt eine gelbe, trübe Flüssigkeit, in der das darin enthaltene gelbe Harz durch die Lösung des Gummis suspendiert erhalten wird. Das Gummi ist in Wasser vollständig löslich; die Lösung reagiert nicht sauer und kann mit Borax-, Bleizucker- und Eisenchloridlösung gemischt werden, ohne Trübung hervorzurufen. Das im Gummigutt enthaltene Gummi unterscheidet sich deshalb wesentlich vom arabischen Gummi, obwohl man früher annahm, daß es diesem ganz ähnlich sei. Durch Weingeist wird aus der Gummilösung das Gummi gefällt; letzteres stellt in reinem Zustande ein blaßgelbes Pulver dar. Durch Chlor wird Gummigutt gebleicht und zerstört.

Röhrengummigutt bildet 3—6 cm im Durchmesser haltende, meistens hohle, undeutlich der Länge nach gestreifte Zylinder. Kuchengummigutt kommt in schwer zerbrechlichen, unregelmäßigen Massen (1,5—2 kg schwer), welche Holzteile einschließen und außen keine Eindrücke aufweisen, vor. Während bei Röhrengummigutt der Bruch muschelig und glänzend ist, zeigt er sich bei Kuchengummigutt glasig und glanzlos. Geringe Sorten des Röhrengummigutts haben einen erdigen Bruch; einen solchen besitzt auch das gemeine Gummigutt, das zerrieben ein graugelbes Pulver liefert und durch viele fremde Stoffe verunreinigt ist. Das ceylonische Gummigutt bildet plattrundliche, über 0,5 kg schwere Massen;

wahrscheinlich erhielt man letztere durch Zusammenkneten von unregelmäßigen Stücken und erdigen Bestandteilen; es gleicht hinsichtlich seiner Eigenschaften dem siamesischen Gummigutt.

Gummigutt ist spröde, undurchsichtig, auf frischer Bruchfläche rotgelb bis hellbraunrot. Es wird beim Aufbewahren leberbraun und überzieht sich beim längeren Liegen an der Luft mit einer grünlichgelben bis dunkelgrünlichen Schicht. Das Gummigutt hat keinen Geruch und schmeckt anfänglich gummiartig, sodann aber scharf und kratzend. Das spezifische Gewicht des Gummigutts beträgt nahezu 1,2. Beim Erhitzen riecht Gummigutt eigentümlich; es schmilzt nicht, erweicht aber und zersetzt sich, wobei es gleichzeitig verkohlt. In eine Flamme gebracht, entzündet sich das Gummigutt und brennt mit heller, rußender Flamme.

d) Verwertung in der Industrie.

Das Gummigutt bildet mit Wasser zerrieben eine gelbe Emulsion; es findet deshalb als Wasserfarbe Verwendung. Ferner dient es zum Färben von spirituösen Firnissen; man gebraucht es z. B. zur Bereitung von Goldlackfirnis. Auf Magen und Darmkanal äußert Gummigutt eine reizende Wirkung; in größeren Gaben erregt es heftiges Erbrechen und kann selbst den Tod herbeiführen. Früher wurde Gummigutt, stets mit einhüllenden Stoffen gemengt, vielfach in der Heilkunde verwendet; jetzt wird es kaum mehr medizinisch benutzt.

2. Ammoniakgummi.

a) Abstammung und Vorkommen.

Das unter dem Namen „Ammoniakgummi“ bekannte Gummiharz stammt von Dorema ammoniacum, einer zur Familie der Umbelliferen oder Doldengewächse gehörenden Pflanzenart, welche im westlichen Persien heimisch ist. Außerdem liefert auch Ferula tingitana *Herm.*, eine

in Nordafrika und in Syrien wildwachsende Umbellifere, Ammoniakgummi. Das von der ersterwähnten Pflanzenart gewonnene Gummiharz heißt im Handel persisches, das von der zweitgenannten afrikanisches bzw. marokkanisches Ammoniakgummi.

Die in unserem Handel vorkommenden Ammoniakgummisorten bestehen entweder aus Körnern oder Kuchen; man unterscheidet deshalb Ammoniak in Körnern und Ammoniak in Massen. Der Haupthandelsplatz für persisches Ammoniakgummi ist Bombay, wohin es aus Persien gebracht wird.

b) Gewinnung.

Der Gummiharzsaft, welcher in Milchsaftbehältern auftritt, die sich im Stamme, in der Wurzel und in den Blattstielen des oben angeführten persischen Doldengewächses, Dorema ammoniacum, vorfinden, fließt freiwillig aus und erhärtet an der Luft. Das zu Körnern verschiedener Größe erstarrte Harz wird einfach besonders vom Stamme und der Wurzel abgenommen; die Sammelzeit ist der Monat Juni. Auch der afrikanischen Pflanze, Ferula tingitana, entströmt der Milchsaft freiwillig und trocknet dann an der Luft in Form größerer Klumpen ein. Letztere werden gesammelt und von Marokko aus in den Handel gebracht.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Das Ammoniakgummi besteht aus einem Gemenge von Harz (Salicylsäureresinotannolester), ätherischem Öl, Gummi und freier Salicylsäure. Das Harz (69 %) ist teils saurer, teils indifferenter Natur; das saure Harz bildet den obengenannten Ester. Bei der Behandlung des Ammoniakgummis mit Wasser löst sich fast 1/4 desselben auf; genau beträgt die Quantität der in Wasser löslichen Substanz 22,67 %. Von in Wasser unlöslicher Substanz sind 3,52 % vorhanden; der Wassergehalt des Ammoniakgummis ist ca. 4,5 %. In Alkohol ist das

Harz zu ca. 75 % löslich; die Lösung bildet eine sauer reagierende, bräunliche Flüssigkeit, während man beim Zerreiben des Harzes mit Wasser (siehe oben) eine milchweiße Emulsion erhält. Das durch Äther gereinigte Harz ist in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform vollständig löslich, hingegen unvollständig in Salmiakgeist und in den Lösungen der Alkalihydroxyde. Behandelt man persisches Ammoniak mit weingeistiger Ammoniakflüssigkeit, so zeigt letztere keine Fluoreszenz, während beim Übergießen von marokkanischem Ammoniak mit der genannten Flüssigkeit eine bläulich fluoreszierende Flüssigkeit entsteht. Hierdurch unterscheidet sich das persische vom marokkanischen Harz.

Ammoniak in Körnern bildet meist rundliche, erbsen- bis walnußgroße, weißliche und außen bräunlichgelbe Stücke, die einen wachsartigen Glanz zeigen. Das Harz erweicht wie Wachs in der Hand und klebt auch wie dieses; es riecht ziemlich stark und eigentümlich, etwas widrig. Der Geschmack des Ammoniakgummis ist auch etwas widrig, dabei scharf und bitter.

Das Ammoniak in Kuchen (marokkanisches) kommt in eckigen, zusammengelaufenen, harten oder auch weichen, schmutziggelben bis bräunlichen Massen vor, die oft schwere Klumpen (Gewicht einige Kilogramm) bilden. In den Massen sind viele weiße oder gelbliche, bis walnußgroße Körner oder auch Streifen enthalten; ferner findet man häufig eingeklebte Pflanzenreste (Stengel, Samen), sowie Sand und Erde in ihnen vor.

Ammoniakgummi hat die Dichte 1,207; es schmilzt bei 45—55 ° C. Das Harz verbrennt beim Entzünden mit rußender Flamme, und es bleibt eine lockere Kohle zurück, welche sich nahezu vollständig einäschern läßt.

d) Verwertung in der Industrie.

In der Technik verwendet man das Ammoniakgummi zu Kitten, z. B. zu Diamantkitt, welcher zum Kitten

von Glas- und Porzellansachen gebraucht wird. Man löst behufs Herstellung dieses Kittes Hausenblase (1 Teil) in Wasser (6 Teile), dampft die Lösung auf 3 Teile ein, fügt $1^{1}/_{2}$ Teil Weingeist hinzu, läßt das Gemenge einmal aufkochen und preßt es durch Leinwand; während die Lösung sich noch in heißem Zustande befindet, setzt man $^{1}/_{2}$ Teil einer Emulsion von Ammoniakgummi und ungefähr ebensoviel einer weingeistigen Mastixlösung zu und bedeckt nach dem Umrühren die Mischung, welche nach dem Erkalten als eine milchige, dicke Gallerte erscheint und beim Gebrauch erst durch Erwärmen flüssig gemacht werden muß. Außerdem wird Ammoniakgummi in der Medizin benutzt. Innerlich genommen äußert es eine lösende und erweichende Wirkung; äußerlich gebraucht man das Harz als Zusatz zu Pflastern, die zur Erweichung und Zerteilung von Geschwülsten dienen.

3. Asant.

a) Abstammung und Vorkommen.

Asant (Stinkasant, Asa foetida, Teufelsdreck) ist ein Gummiharz, welches hauptsächlich von Scorodosma foetidum *Bunge* und auch von Narthex Asa foetida *Falc.* herstammt; beide Pflanzenarten gehören zur Familie der Umbelliferen. Scorodosma foetidum kommt zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen vor; Narthex Asa foetida wächst in Westpersien, in Afghanistan und im westlichen Tibet. Im Handel unterscheidet man namentlich zwei Sorten, nämlich Asant in Körnern oder Tränen und Asant in Massen.

b) Gewinnung.

Man gewinnt das Harz aus dem in allen Teilen der Umbellifere, Scorodosma foetidum, vorkommenden, besonders reichlich aber in der Wurzel enthaltenen Gummiharzsaft, indem man Einschnitte in die Wurzel macht

und den ausfließenden Saft in kleinen, um die Wurzel herum ausgegrabenen Gruben ansammelt und dann an der Luft eintrocknen läßt.

Behufs Gewinnung des Harzes von der Pflanze Narthex Asa foetida verfährt man in ähnlicher Weise, indem die mächtige, aus dem Boden hervorragende Wurzel angeschnitten wird. Der während 1—2 Wochen ununterbrochen herausfließende Saft erstarrt an der Luft in der Nähe der Einschnitte in Form von Körnern. Man sammelt den Milchsaft aber auch hier in grubenförmigen Bodenvertiefungen an und läßt ihn an der Luft erhärten. Das in den Gruben sich ansammelnde Harz, welches sich übrigens auch an den Wurzeln der genannten Pflanzen infolge freiwilligen Ausfließens und Erstarrens von Gummiharzsaft in ganzen Stücken vorfindet, bildet nicht selten Klumpen, die fast 1 kg schwer sind.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Asant enthält 61,4 % in Äther lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols), 0,4 % in Äther unlösliches Harz (freies Asaresinotannol), 25,10 % Gummi, 6,7 % ätherisches Öl, 1,28 % freie Ferulasäure und ein wenig Vanillin (0,06 %); ferner sind vorhanden 2,36 % Feuchtigkeit und 2,50 % Verunreinigungen. Wie ersichtlich, kann das Harz durch Äther in einen in diesem löslichen und einen darin nicht löslichen Anteil getrennt werden. In Weingeist und Essigsäure löst sich das Harz klar, in Aceton und Chloroform trübe auf; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Die graue Substanz, welche beim Lösen des Asant in Weingeist zurückbleibt, ist Gummi. Von Wasser wird das Harz kaum zur Hälfte gelöst; der zerriebene Asant bildet damit eine Emulsion.

Asant in Körnern besteht aus weißlich- bis braungefärbten, rundlichen oder tropfenförmigen, erbsen- bis walnußgroßen Stücken; Asant in Massen bildet unregel-

mäßige Klumpen, welche aus hellen und dunklen, ungleich geformten, dicht zusammengeklebten Stücken bestehen, so daß der Asant ein mandelartiges Aussehen erhält. Letztere Sorte ist fast immer reichlich mit fremden Bestandteilen, wie Mehl, Gips, Kalk, und Pflanzenteilen vermengt. Charakteristisch ist der abscheuliche, knoblauchartige Geruch des Asants; der Geschmack ist scharf und bitter. Eigentümlich ist die Farbenwandlung des frisch angeschnittenen Harzes; die Färbung der Schnittfläche erscheint zunächst rötlich, dann rötlichviolett und schließlich braun.

d) Verwertung in der Industrie.

Asant findet mitunter Anwendung bei der Herstellung von Kitten. In Persien dient er zum Würzen der Speisen. Man gebraucht den Asant in der Medizin als innerliches Heilmittel, da er flüchtig erregend und beruhigend auf das Nerven- und Lymphsystem wirkt; auch wird er als Zusatz von Pflastern äußerlich benutzt.

4. Galbanum.

a) Abstammung und Vorkommen.

Galbanum, auch Mutterharz genannt, ist ein Gummiharz, das von verschiedenen zur Familie der Umbelliferen oder Doldengewächse gehörenden Ferulaarten, hauptsächlich von Ferula galbaniflua *Boisser et Buhse*, herstammt. Die erwähnten Pflanzenarten kommen im mittleren und nördlichen Persien vor. Im Handel unterscheidet man: Galbanum in Körnern und Galbanum in Massen.

b) Gewinnung.

Behufs Gewinnung des Gummiharzes, welches im Stengel und in der Wurzel der Ferulaarten gebildet wird, braucht man nur das freiwillig aus der Pflanze austretende und an der Luft erhärtende Harz, welches

sich in Form von Tropfen usw. am Grunde des Stammes und der Blätter vorfindet, einzusammeln.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Galbanum besteht nach Tschirch und Conrady aus 63,5 % in Alkohol löslichem Harz (Umbelliferon-Galbaresinotannoläther), 9,5 % ätherischem Öl und 27 % Gummi und Unreinigkeiten. Andere Forscher fanden 50—60 % Harz, 3—10 % ätherisches Öl und 18 % Gummi. Das Harz enthält auch etwas freies Umbelliferon. Versetzt man die weingeistige Lösung des Harzes mit Ammoniak, so zeigt sich eine blaue Fluoreszenz, welche durch das im Harze vorhandene freie Umbelliferon bewirkt wird. Galbanum ist in Wasser nur teilweise löslich und gibt damit zusammengerieben eine weißliche oder schmutziggelbliche Emulsion.

Das Galbanumharz bildet entweder Körner (0,5—1 cm Durchmesser) oder größere Massen, welche meist aus kleineren gelblichen, rötlichen oder grünlichbraunen, durch eine braune Masse zusammengeklebten Stücken bestehen. Letztere zeigen muscheligen Bruch und in frischem Zustande wachsartigen Glanz; sie erscheinen aber bald matt. Der Geruch des Harzes ist eigentümlich, durchdringend und sein Geschmack bitter, scharf und terpentinartig.

Das Galbanum ist in Massen zuweilen weich, knetbar und klebend. Bei längerem Liegen erhärtet es derart, daß es leicht in Pulver verwandelt werden kann. Im Galbanumharze kommen Pflanzenteile (Stengel usw.) und andere Verunreinigungen nicht selten vor. Schon bei schwacher Erwärmung wird das Harz weich, bei höherer Temperatur schmilzt es vollständig, verkohlt und verbrennt mit rußender Flamme.

d) Verwertung in der Industrie.

Das Galbanum wird als äußerliches Heilmittel (in Pflastern) verwendet; es wirkt zerteilend. Außerdem

dient das Harz zur Herstellung von Klebmitteln, wie z. B. des sogenannten Diamantleimes, welchen namentlich die Juweliere zum Kitten von Edelsteinen und Korallen gebrauchen. Behufs Darstellung von Diamantleim läßt man zunächst 8 Teile Hausenblase unter Zusatz von etwas Weingeist (von dem im ganzen 1 Teil zur Anwendung kommt) in Wasser aufquellen und fügt sodann die weingeistige Lösung von 1 Teil Ammoniakgummi und 1 Teil Galbanum, sowie schließlich den Rest des Weingeistes bei. Vor der Anwendung wird der Diamantleim, welcher am festesten zwischen Edelsteinen und Glas haftet, etwas erwärmt. Er kann nicht nur zum Kleben von echten und farbigen Edelsteinen, sondern auch zum Unterlegen farbiger Folien unter gewisse Steine benutzt werden, da er farblos ist. Er eignet sich deshalb auch dazu, um auf weißes Glas farbigen Glasfluß aufzulegen bzw. zu befestigen.

C. Fossiles Harz: Bernstein.

a) Abstammung und Vorkommen.

Bernstein ist das Harz vorweltlicher Bäume, die hauptsächlich auf dem Lande ihren Standort hatten, welches jetzt von den Gewässern der Ostsee bedeckt ist. Man darf annehmen, daß der Bernstein von allen zu den Familien der Abietineen und Cupressineen gehörenden Gewächsen herstammt, welche dort heimisch waren.

Als Stammpflanzen werden betrachtet: Pinites succinifer *Göppert*, ein unserer Rottanne ähnlicher Baum, dann Pinus eximius, Mengeanus, radiosus, strobianus und anomalus. Der häufigste Baum des Bernsteinwaldes scheint ein Thuja (Lebensbaum) gewesen zu sein.

Der Bernstein war ursprünglich wahrscheinlich ein unserem Fichtenharze ähnliches Harz, welches sich im

Laufe der Zeit unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und erhöhter Temperatur veränderte.

Bernstein kommt im Samlande, einer an der Ostsee liegenden, von dem Pregel, der Deime, dem Frischen und Kurischen Haff inselartig umschlossenen Landschaft Ostpreußens, vor; er findet sich dort in einer wegen ihrer bläulichen Färbung als „blaue Erde“ bezeichneten festen, erdartigen Schicht; letztere besteht aus einer an tonigem Quarzsand, Glimmer, kohligen Teilen und Grünerdekörnern reichen Masse. Infolge später stattfindender Umwälzungen, welche in der Braunkohlenperiode erfolgten, wurde die blaue Erde größtenteils umgelagert, und es entstand der sogenannte „gestreifte Sand“, in dem jetzt der Bernstein eingebettet liegt. Ferner kommt Bernstein in Braunkohlenlagern Schlesiens, im Elsaß usw., sowie in geringer Menge an der englischen Küste und an vielen anderen Plätzen vor; auch in Australien wurde er gefunden.

Man unterscheidet den Bernstein im Handel nach Farbe, Reinheit, Größe und Form der Stücke, und um dies zu können, wird zunächst die gewöhnlich vorhandene chagrinartig genarbte Verwitterungsschicht mittels der Feile beseitigt. Nach der Größe sortiert man: Sortiment, großes und kleines Sortiment, Tonnenstein, Korallen usw. Nach der Farbe unterscheidet man: Bastard oder Bastardstein (sehr geschätzt), Gelb- oder Rotblank (ganz klar), Knochen (kreideweiß oder lichtgelb) und durchscheinende, wolkige Varietäten.

b) Gewinnung.

Die durch Stürme vom Meeresboden losgerissenen großen Tange werden mit großen, an langen Stangen befestigten Netzen aufgefischt und aus denselben die Bernsteinstücke ausgesucht. Man gewinnt aber den Bernstein auch durch direktes Einsammeln der unter den ausgeworfenen Tangen (Bersteinkraut) vorkommenden

Stücke. Bernstein wird ferner aus der früher erwähnten blauen Erde durch Schöpfen am Strande, Stechen auf Booten in der See, Baggern und Graben in den Strandbergen gewonnen. Beim bergmännischen Betrieb, der an einigen Orten durch Graben ausgeübt wird, findet man unter einem Sand- und Tonlager eine Schicht von fossilem (vorweltlichem) Holz, in dessen Nähe der Bernstein häufig mit Alaun und Schwefelkies zusammen vorkommt.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften.

Berzelius fand im Bernstein neben ätherischem Öl (Bernsteinöl) und Bernsteinsäure mit der Formel $C_2H_4(COOH)_2$ noch zwei in Alkohol und Äther lösliche Harze und außerdem 85—90 % (9/10) Bernsteinbitumen oder Succinin, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Zieht man gepulverten Bernstein mit warmem Weingeist aus, befreit den nach dem Verdunsten der Lösung bleibenden Rückstand durch Sieden mit Wasser von Bernsteinsäure und flüchtigem Öl, löst wieder in warmem Weingeist und läßt erkalten, so scheidet sich ein Teil des Gelösten ab. Die abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Verdunsten das leicht lösliche, gelbe, durchsichtige Alphaharz; das aus der weingeistigen Lösung ausgeschiedene schwer lösliche Betaharz ist geruch- und geschmacklos, nicht unzersetzt schmelzbar. Das Gammaharz ist in warmem Alkohol unlöslich und bleibt beim ersten Ausziehen zurück; es ist in Äther und Alkohol nicht löslich, löst sich aber nach dem Erhitzen an der Luft, wobei es ohne zu schmelzen aufschwillt und sich schwarzbraun färbt; bei Luftabschluß erhitzt, schmilzt es und ist dann löslich. Im Bernstein hat man auch eine geringe Menge Schwefel aufgefunden.

Bei der trockenen Destillation des Bernsteins bilden sich von flüchtigen Produkten Bernsteinsäure, Bernsteinöl und Wasser, während Bernsteinkolophonium zurückbleibt;

letzteres liefert erst bei sehr hoher Temperatur noch eine gelbe, wachsartige Masse, den Bernsteinkampher, und Kohle bleibt als Rückstand.

Bernsteinöl besitzt das spezifische Gewicht 0,9217 bei 18 ° C; es ist dunkelbraun und riecht unangenehm harzartig. In Alkohol (96 %), Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton löst sich Bernsteinöl auf.

Tschirch und Aweng wiesen im Bernstein Succinoresinol, $C_{12}H_{20}O$, und Succinoabietinsäure, $C_{80}H_{120}O_5$ nach. Zwischen Succinoresinol und Storesinol (im Storax oder Styrax) besteht in der prozentischen Zusammensetzung (bei Zugrundelegung der einfachen Formel) kein Unterschied; diese Körper sind mithin miteinander verwandt. Auch die Succinoabietinsäure ist mit der Abietinsäure (im Kolophonium) bzw. der Pimarsäure (im Fichtenharz) verwandt.

Bernstein ist unlöslich in Wasser; auch bei der Behandlung mit Alkohol, ätherischen und fetten Ölen zeigt er sich nur in geringer Menge löslich; durch kochendes Leinöl wird er erweicht. In Benzol, Chloroform und in Alkohol, welcher sehr wenig Kampher enthält, löst sich Bernstein auf; auch ist er in geschmolzenem Zustande in Schwefelkohlenstoff löslich.

Göppert unterscheidet wesentlich drei verschiedene durch ihre Entstehung bedingte Formen von Bernstein

a) Platten, welche sich zwischen Rinde und Holz oder den Jahresringen des Holzes gebildet haben;

b) wellenförmig geschichtete Stücke, entstanden durch Ausfließen aus dem Stamme;

c) rundlich dicke, knollige Stücke, welche sich durch Ausfließen aus der Pfahlwurzel bildeten.

Die Größe der Stücke ist sehr verschieden; das größte bis jetzt gefundene wiegt 10 kg. Gewöhnlich kommt der Bernstein in rundlich stumpfeckigen oder in platten Stücken mit rauher Oberfläche vor; nicht selten

schließen die Stücke Insekten und Pflanzen und deren Teile ein. Außer diesen Einschlüssen findet man mitunter im Bernstein in kleinen Hohlräumen sehr geringe Mengen einer flüchtigen Flüssigkeit.

Bernstein ist wachs- bis honiggelb, hyazinthrot bis braun in verschiedenen Nuancen gefärbt; er erscheint durchsichtig bis undurchsichtig, oft geflammt und wolkig getrübt. Der klare, durchsichtige Bernstein besteht aus der zusammenhängenden kompakten Masse des Harzes; der trübe, wolkige oder geflammte Bernstein verdankt dieses Aussehen aber zahlreichen Luftbläschen, von welchen er durchsetzt ist. Der Bernstein besitzt einen flachmuscheligen Bruch und ist sehr spröde. Beim Erhitzen in Öl wird er weich und biegsam. Er schmilzt bei 280—290 ^{0} C unter Zersetzung. Auf glühende Kohlen geworfen, entwickelt der Bernstein angenehm aromatisch, eigentümlich stechend riechende Dämpfe. Beim Reiben mit wollenen Stoffen wird er in hohem Grade elektrisch. Bernstein besitzt eine Dichte, welche innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt; man findet Stücke, deren Dichte nur 0,98 ist, während andere Stücke wieder eine Dichte von 1,20 aufweisen. Meist beträgt das spezifische Gewicht 1,065—1,077. Die Härte des Bernsteins ist 2,0—2,5.

d) Verwertung in der Industrie.

Große und schöne Stücke Bernstein gehen häufig in's Ausland; sie werden besonders in Wien, Paris und Konstantinopel zur Darstellung von Schnitzwerken und Schmuckgegenständen der verschiedensten Art verwendet. Bernstein dient zur Anfertigung von Pfeifenmundstücken; im Orient benutzt man kleinere Stücke (sogenannte Bernsteinkorallen) als Pferdeschmuck. Die Bernsteinkorallen werden auch seit alter Zeit zu den Negervölkern Afrikas, den Eingeborenen der Südseeinseln und Ostasiens als Tauschmittel gebracht. Bernsteinabfälle (auch kleinere

Stücke) gebraucht man zur Darstellung von Firnissen (Bernsteinlack); zu letzteren wird namentlich bei der Wachstuchfabrikation das oben erwähnte, aus den Abfällen hergestellte Bernsteinkolophonium, welches in Terpentinöl leicht löslich ist, verwendet. Man bereitet ferner aus den Bernsteinabfällen Bernsteinöl und Bernsteinsäure; letztere dient zu medizinischen Zwecken.

Bei der Destillation des Bernsteins ist man bestrebt, das Destillieren nur so lange fortzusetzen, bis sich der Bernstein so weit verändert hat, daß er seiner ganzen Masse nach in das lösliche Bernsteinkolophonium übergegangen ist; das hierbei gewonnene flüchtige Öl dient nur als Zusatz bei der Herstellung der Bernsteinfirnisse. Früher fand der Bernstein auch Anwendung als Räuchermittel; besonders wurde letzteres bei gichtischen Leiden benutzt. Geschmolzener Bernstein liefert mit 1,5 Teilen Schwefelkohlenstoff einen sehr brauchbaren Schnellkitt.

Anhang.

Acajoubalsam, Myrrhenharz, Weihrauch; verschiedene, nur medizinisch verwendete Harze.

Folgende Balsame und Harze wurden im zweiten Abschnitte nicht besprochen: Acajoubalsam, Liquidambar; Aloëharz, Jalapenharz, Scammoriumharz, Anime, Sagapen, Opopanax, Tacamahac, Bdellium, Myrrhenharz und Olibanum (Weihrauch). Nachdem Acajoubalsam, Myrrhenharz und Olibanum eine beschränkte technische Verwendung gefunden haben, sollen sie nachstehend kurz beschrieben werden. Aloëharz und Jalapenharz benutzt man in der Heilkunde; selten dient ersteres zum Färben von Lacken. Liquidambar ist nach Maisch identisch mit Storax. Die anderen obengenannten Harze werden nur mehr selten medizinisch verwendet.

Acajoubalsam stammt von Anacardium occidentale *L.*, einem zur Familie der Anacardiaceen gehörenden Baume,

ler auf den westindischen Inseln heimisch ist. Die Steinfrüchte von A. occidentale kommen unter der Be- zeichnung westindische Elefantenläuse, Feuerwerksnüsse oder Mahagoninüsse in den Handel. In der dunkelbraunen Mittelschichte des harten Fruchtgehäuses finden sich Lücken vor, welche mit einem bräunlichen Balsame er- füllt sind. Man gewinnt letzteren aus dem zerkleinerten Fruchtgehäuse durch Extraktion mittels Äthers; der nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges bleibende Rück- stand wird behufs Entfernung von Gerbsäure wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Rückstande, der aus einem Gemenge von Anacardsäure und Cardol be- steht, stellt man auf chemischem Wege reine Anacard- säure, welche sich in geruchlosen, schwach aromatisch schmeckenden, bei 26 ^{0} schmelzenden Nadeln abscheidet, und reines Cardol, das eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von 0,978 spezifischem Gewicht bildet, dar. Acajoubalsam oder dafür reines Cardol wirkt blasen- ziehend und wird an Stelle des Cantharidins verwendet. Der Acajoubalsam wurde wegen seiner Widerstands- fähigkeit gegen Alkalien und andere Agentien als un- auslöschliche Tinte oder Stempelfarbe empfohlen.

Myrrhenharz, ein Gummiharz, das von Balsamo- dendron Myrrha *Ness* (Familie Burseraceen), einem in Arabien und dem nordöstlichen Teile Afrikas vorkommen- den Gewächs herstammt, besteht in ausgelesenem Zu- stande meist aus unregelmäßig gestalteten, dunkel- oder hellrotbraunen, leicht zerbrechlichen, angenehm balsamisch riechenden Stücken. Alkohol und Äther lösen aus dem Myrrhenharz nur Harz und Öl auf; von Wasser wird nur das Gummi gelöst. Die goldgelbe alkoholische Lösung (Myrrhentinktur) benutzt man in der Medizin als äußer- liches Heilmittel. Myrrhe dient ferner zur Herstellung von Zahnpulver, Zahnpasten und Zahntinkturen; für den innerlichen Gebrauch wird dieselbe in Form von Pulver, Pillen usw. verwendet.

Olibanum (Weihrauch) ist ein Gummiharz, welches von verschiedenen Boswelliaarten, besonders aber von Boswellia Carterii *Birchv.* gewonnen wird. Die Weihrauchbäume kommen in Ostafrika, im Somalilande und in den arabischen Küstenstrichen Hadramant, Schehr und Mahrah vor. Behufs Gewinnung des Harzes werden in die Stämme der Weihrauchbäume zur geeigneten Jahreszeit Einschnitte gemacht, aus denen der Saft fortwährend und so reichlich ausfließt, daß er manchmal den ganzen Stamm überzieht. Durch den allmählich eintrocknenden Saft schließen sich die Wunden, und man sammelt dann den auf den Boden geflossenen und dort eingetrockneten Saft (Weihrauch), während der am Stamme befindliche abgeschabt wird. Man unterscheidet ausgelesenen und ordinären Weihrauch. Ersterer bildet rundliche oder längliche, tropfenförmige, blaßgelbe oder rötliche, auf dem Bruche wachsglänzende Stücke, welche balsamisch bitter und scharf schmecken und schwach angenehm balsamisch riechen; letzterer besteht aus den beim Auslesen übrig gebliebenen unreinen und dunkleren Stücken. In Weingeist und Wasser ist das Harz nur zum Teil löslich; mit letzterem zerrieben bildet es eine milchige Flüssigkeit. Weihrauch schmilzt beim Erhitzen unvollständig und verbreitet dabei einen starken, angenehmen, balsamischen Geruch; zuletzt entzündet sich das Harz und verbrennt mit heller, stark rußender Flamme, wobei ca. 3 % Asche zurückbleiben. Weihrauch bildet einen Bestandteil der Räucherspezies; ferner dient er als Zusatz zu Zahnpulvern und Pflastern.

Dritter Abschnitt.

Harzindustrie.

Vorbemerkung.

Die Harzindustrie befaßt sich mit der Aufarbeitung der von den Koniferen oder Nadelhölzern gewonnenen Terpentine und Rohharze zu Terpentinöl und Kolophonium, sowie mit der Verarbeitung der durch trockene Destillation des Kolophoniums gewonnenen verschiedenen Produkte (Harzöle usw.) zu anderen Fabrikaten.

Das Kolophonium dient hauptsächlich zur Herstellung von Harzseifen, harzsauren Trockenmitteln, Hartharzen, Flaschenlacken und gewissen Schmiermitteln. Für die Papier- und Seifenindustrie, die Lackfabrikation u. dgl. ist das Kolophonium unentbehrlich geworden; außerdem wird es für viele Artikel als notwendiger Hilfsstoff verwendet.

Die Harz verarbeitenden Industrien stehen im engen Zusammenhange mit der eigentlichen Harzindustrie, welche ihnen die Harzprodukte liefert.

Im zweiten Abschnitt wurde bei der Beschreibung jedes einzelnen Balsames und Harzes auch dessen technische Verwertung angegeben.

I. Aufarbeitung der Rohterpentine.

A. Allgemeines über die Erzeugung von Harzprodukten.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika, hauptsächlich in den Staaten Georgia, Florida, Alabama und Mississippi, wird roher Terpentin in großen Mengen verarbeitet. Man gewinnt dort bei der Destillation des letzteren außer Kolophonium und Terpentinöl auch eine bedeutende Quantität von Nebenprodukten, wie Teer, Pech usw. Im Jahre 1900 produzierten die Vereinigten Staaten von Nordamerika im ganzen 754 670 Fässer Terpentinöl (Terpentinspiritus). Auch in Frankreich und Österreich gewinnt man ziemlich viel Terpentinöl und Kolophonium; jedoch können die dort erzeugten Quantitäten gegenüber den amerikanischen kaum in Betracht kommen. Wie schon früher erwähnt wurde, wird in Nordamerika hauptsächlich die langnadelige und harzreiche Sumpfkiefer (Pinus australis oder Pinus palustris, Jellow pine) geharzt. Man erzeugt aus ca. 140 kg Jungfernharz (Produkt des ersten Harzungsjahres) etwa 28 kg Terpentinöl und ca. 105 kg Harz (Kolophonium); gelbes Terpentin (Produkt des zweiten und dritten Jahres) gibt ca. 24 kg Terpentinöl und fast 105 kg Kolophonium; ebensoviel liefert gekratztes Rohharz.

In Niederösterreich wird die Schwarzföhre (Pinus nigricans oder Pinus austriaca) geharzt. Die Harzgewinnung befindet sich daselbst meist in den Händen der Pechbauern, welche auch das sogenannte Bauernöl produzieren.

Die Terpentindestillerien befassen sich zumeist mit der Raffination des Bauernöles und der Erzeugung anderer Harzprodukte.

In Frankreich wird hauptsächlich von der Seestrandkiefer oder Meerstrandfichte (Pinus maritima) roher Ter-

pentin in großer Menge gewonnen. Aus letzterem stellt man dort in vorzüglich eingerichteten Destillerien Terpentinöl und Kolophonium dar. Es wird in Frankreich aber auch aus der Schwarzföhre Harz erzeugt.

Kienöl und als Nebenprodukt Holzessig gewinnt man bei der Kohlen- und Teergewinnung durch trockene Destillation des harzreichen Holzes der Wurzelstöcke der gemeinen Kiefer. Kienöl wird hauptsächlich im östlichen Deutschland, in Galizien, Schweden, Finnland und im nördlichen Rußland erzeugt.

B. Die Verarbeitung der Rohterpentine in Nordamerika.

In Nordamerika verwendet man zur Destillation des Rohterpentins runde, aus Kupfer gefertigte Destillationsblasen, die von den Seiten eingemauert sind und oben eine große Öffnung zum Aufsetzen eines Helmes besitzen. Der Helm steht mit der Kühlschlange in Verbindung, und durch ihn entweichen die Dämpfe, welche sich dann in der Schlange zu Wasser und Terpentinöl verdichten und in den darunter befindlichen Tank abfließen. In letzterem sondert sich das Wasser vom Öl infolge seiner größeren Dichte ab; das Terpentinöl kann man dann leicht abziehen. Behufs Ausführung des Verfahrens ist noch anzuführen, daß der Rohterpentin (das Harz) zunächst in den kupfernen Kessel (Blase) gebracht und durch das direkt am Boden der Blase in gerader Richtung hinstreichende Feuer etwas über den Schmelzpunkt erwärmt wird. Man erhält die Temperatur auf dieser Höhe bis zum Ende des Verfahrens, und es wird gleichzeitig der Charge beständig ein dünner Strahl lauwarmen Wassers von der Höhe des Kondensators aus zugeführt. Nach beendigter Destillation sperrt man das Feuer ab, und es wird das als Rückstand in der Blase befindliche geschmolzene Harz (Kolophonium) durch eine am Kessel-

boden angebrachte Abflußöffnung abgezogen. Man läßt das flüssige Harz durch aus grobem Baumwollstoffe gefertigte Seiher zunächst in Bottiche fließen und schöpft es dann aus letzteren in Fässer, in welchen es sich abkühlt und fest wird. Das so gewonnene Kolophonium ist von sehr verschiedener Qualität. Das erzielte klare, durchsichtige Terpentinöl riecht schwach aromatisch und angenehm.

C. Boleg's Verfahren zur Aufarbeitung von Rohterpentinen.

Von Boleg[1]) wird empfohlen, den Rohterpentin in einem mit Drahtgewebeeinsatz versehenen Gefäße zu sammeln und letzeres durch eingebaute Rohre oder durch Ummantelung heizbar zu machen, so daß beim Erwärmen nicht nur eine Durchseihung mit Abscheidung der gröbsten Unreinigkeiten stattfindet, sondern auch der rohe Terpentin (Harz) in bereits verflüssigtem Zustande durch Rohrleitung in den Destillationsapparat gelangt. Letzterer ist ein zylindrischer Eisenblechkessel, ummantelt für indirekte Erhitzung und im Innenraume mit Dampfzuführung aus 6—8 abschraubbaren Rohrenden ausgestattet. Der Apparat faßt mindestens 8000 kg Rohterpentin. An der Stelle, wo das vom Helme nach abwärts gehende Ableitungsrohr in die Verdichtungs- oder Kondensationsvorrichtung mündet, befindet sich ein Dampfstrahlapparat, welcher zum Absaugen der abgehenden Dämpfe und bei gleichzeitigem oder, wo genügend Druckwasser vorhanden, ausschließlichem Zuführen von kaltem Wasser in denselben auch mit zu deren Vorkühlung dient und demnächst die Verbindung mit dem Kondensator herstellt. Das Destillat gelangt von dem Kondensator direkt in die Aufnahmebehälter, welche den Florentinerflaschen ähnliche Gefäße darstellen.

---

[1]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie.

Die Scheidung des Terpentinöles vom Wasser geht in diesen Flaschen vor sich, und letzteres läuft ab. Wenn die oben erwähnte Durchseihung des Rohterpentins entsprechend ausgeführt wurde, so braucht man das als Rückstand verbleibende Kolophonium meist nicht mehr zu filtrieren. Die Verarbeitung des Rohterpentins erfolgt gewöhnlich zu dem Zwecke, um das Terpentinöl, den wertvollsten Bestandteil, und das Kolophonium zu gewinnen; es geschieht dies durch Destillation des Terpentins mit oder ohne Wasser.

Die Apparate, welche man hierzu verwendet, sind sehr verschieden; es wird auch nicht immer mit der erforderlichen Sorgfalt gearbeitet.

D. Die Verarbeitung der Rohterpentine in Niederösterreich.

In Niederösterreich wird die Destillation des Rohterpentins in den sogenannten Pechhütten vorgenommen. Die kupfernen Destillationsblasen (ca. 50 kg Terpentin fassend) sind mit einem Helme versehen, welchen man ohne Verschraubung einfach in den oberen Teil der Blase einsteckt. Das Kühlrohr bildet gewöhnlich ein doppeltes Knie, und das in Dampfform übergehende Öl wird in einem Fasse mit ununterbrochenem Zu- und Abfluß von kaltem Wasser verdichtet. Für jede Destillierblase (meist 1—4) ist eine besondere Feuerung angelegt; die Abzugsrohre münden in einen gemeinschaftlichen Rauchfang. Wenn die Destillation bis zur Erschöpfung des Terpentins fortgesetzt wird, so erhält man je nach dem Rohmaterial 12—22 % Terpentinöl. Tschirch und Schwarz erhielten aus österreichischem Schwarzföhrenterpentin 35 % ätherisches Öl.

Das österreichische T e r p e n t i n ö l ist farblos und riecht angenehm terpentinartig. Gewöhnlich opalisiert es wegen eines schwachen Pinolingehaltes; auch ist es nicht völlig harzfrei.

Das in den Destillationsblasen verbleibende Kolophonium stellt meist eine spröde, gelbbraune bis braune Masse dar. Man gießt die letztere im flüssigen Zustande durch ein Drahtsieb in abgeschnittene und angenäßte Fässer, aus denen es nach dem Erstarren losgelöst wird. Das in Laibform vorkommende österreichische Kolophonium steht hinsichtlich seiner Färbung dem später zu erwähnenden französischen und auch dem amerikanischen erheblich nach. Unterbricht man die Destillation, wenn erst ca. 5—6 % Terpentinöl überdestilliert sind, so bleibt in der Blase sogenannter „dicker Terpentin", welchen man noch, um die Verunreinigungen (Sand, Erde usw.) wenigstens größtenteils zurückzuhalten, durch ein Drahtsieb gießt. Bei vorsichtiger Destillation wird mitunter auch sogenannter „goldfeiner Terpentin" gewonnen, der klarer und heller ist wie der oben erwähnte dicke.

E. Die Aufarbeitung der Rohterpentine in Frankreich.

1. Reinigung der Rohterpentine in gewöhnlichen Kesseln.

In Frankreich werden zur Reinigung des Rohterpentins (Rohharzes) offene und geschlossene kupferne Kessel verwendet. Die offenen Kessel (Fig. 13), welche ca. 15 hl fassen, füllt man mit Rohterpentin an und erwärmt diesen nach und nach auf etwa 90—100 ° C; letztere Temperatur soll nicht überschritten werden. Wenn infolge des Erhitzens die ersten Blasen in der geschmolzenen Masse auftreten, wird rasch abgekühlt, indem man entweder etwas kaltes Wasser auf die Feuerstätte und um den Boden des Kessels herum gießt oder das Brennmaterial beseitigt. Der geschmolzene Rohterpentin wird am geeignetsten auf ein Sieb aus Metalltuch gebracht und durchgeseiht, wobei die an der Oberfläche befindlichen Unreinigkeiten (Holz, Rinde usw.),

welche unter dem Namen „Pechgriefen“ bekannt sind, zurückbleiben. Den Terpentin, der in der geschmolzenen Masse die zweite Schichte bildet, bringt man entweder durch einen beweglichen, schiefwinkelig und inwendig im Kessel angebrachten Schlauch oder mittels in Zwischenräumen angelegter Abfuhrlöcher heraus. Die dritte (unterste) Schichte im geschmolzenen Terpentin bildet der als Grep bezeichnete Rückstand; er besteht aus etwas Terpentin, gefärbtem Wasser, Sand und Erde. Man schüttet den Grep auf ein passendes

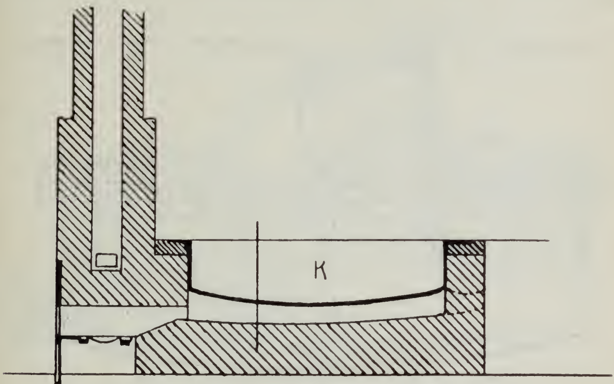


Fig. 13. Offener Schmelzkessel für Rohharz.

Sieb, wobei die Verunreinigungen zurückbleiben und gefärbtes Wasser mit obenauf schwimmendem, minderwertigem Terpentin durchlaufen.

Die geschlossenen Kessel benutzt man auch schon seit langer Zeit zum Schmelzen des Rohterpentins; es geht bei ihrer Anwendung kein Terpentinöl verloren. Der in Fig. 14 abgebildete geschlossene Kessel zum Reinigen von Rohharz ist mit einem Rührwerk und beweglichen Klappen versehen. Mittels letzterer kann man das Rohharz eintragen, ohne daß der Deckel vom Kessel abgenommen zu werden braucht. Wird die Klappe durch

eine Hebelbewegung *CDK* geöffnet, so fällt das im Behälter *B* befindliche Harz in den Kessel. In *R* befindet sich eine mit Wasser und Rohharz gefüllte Rinne, welche nach dem Deckel zu sich hermetisch schließt und einen Spurkranz voll kaltem Wasser hat.

Zwei Arbeiter rühren die Harzmasse um und setzen den Hebel in Bewegung. Das Thermometer zeigt nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden 85 bis 90°, und alsbald entsendet die Masse einen Dampfstrahl durch ein im Deckel angebrachtes Versuchsloch. Das Feuer wird nun ausgelöscht und die geschmolzene Masse dadurch ab-

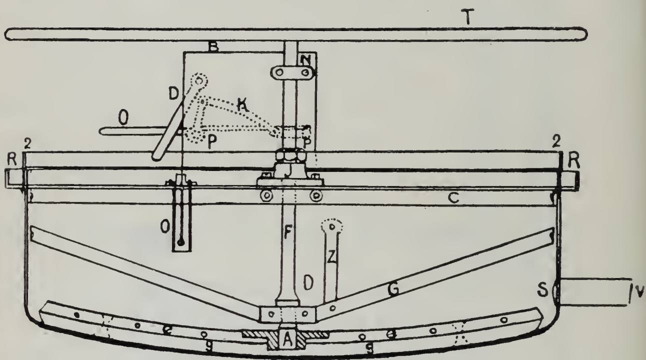


Fig. 14. Geschlossener Schmelzkessel für Rohharz.

gekühlt, daß man einen oder zwei Behälter voll Rohharz durch die Klappe einbringt. Es wird kräftig umgerührt, und dann läßt man die Harzmasse zunächst 12 Stunden lang ruhig stehen; schließlich wird letztere durch in einer gewissen Höhe über dem Boden angenietete Röhren (*V* Fig. 14) abgegossen.

Meist bedient man sich jetzt der Dampfheizung zum Erwärmen der Kessel.

2. Reinigungsapparat von Lartigan.

Von den verschiedenen im Gebrauche befindlichen Apparaten dürfte der Lartigan'sche besonders er-

sonders erwähnenswert sein. Derselbe besteht aus zwei aufeinander gestellten Kesseln mit einem Doppelboden und einer Dampfschlange. In dem ersten Kessel werden die leichten Teile durch ein senkrecht angebrachtes Sieb abgeschöpft, und im zweiten Kessel findet das Schmelzen der Klümpchen statt, welche die flüssigen Teile nicht aufzulösen vermögen. In anderen Apparaten schmilzt man auch die geronnenen Klümpchen; es tritt bei diesem Verfahren infolge des stärkeren Erhitzens ein Braunwerden des Kolophoniums ein, und man erleidet auch einen Verlust an Terpentinöl.

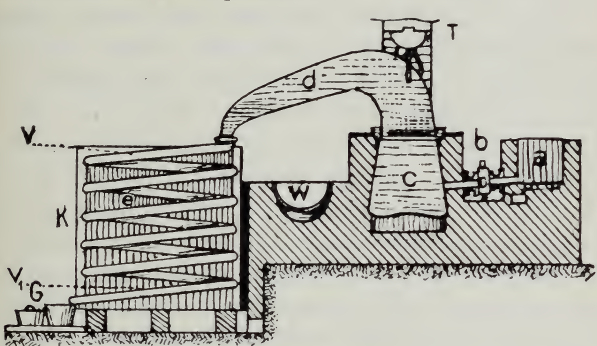


Fig. 15.

Von den verschiedenen Destillierapparaten sollen zunächst der verbesserte Apparat Landais, der für die Destillation auf offenem Feuer eingerichtet ist, und sodann der wegen seiner Einfachheit und seines guten Arbeitsganges geschätzte Dampfdestillierapparat Dorian (Dorian frères) näher beschrieben werden.

3. Verbesserter Destillierapparat Landais.

Der verbesserte Destillierappart Landais (Fig. 15) für die Destillation auf offenem Feuer besteht aus folgenden Teilen:

a) Ladungsbehälter; b) Schutzfalle; c) Destillier-

kolben mit Pyrometer; d) Retorte (besser als Helm bezeichnet) mit Luftzuzugsrohr und Laufbrett; e) geteilte Schlange.

Der Ladungsbehälter (Laderaum) dient zur Aufnahme derjenigen Menge von Rohterpentin, welche im Destillierkolben gekocht werden soll. In dem Ladungsbehälter schmilzt man mittels einer unter demselben durchziehenden Flamme das Rohharz. Auf dem Behälter ist eine hermetische Klappe angebracht, welche das Entweichen der Dämpfe verhindert. Das geschmolzene Harz leitete man seither in den Destillierkolben durch ein Rohr mit weitem Hahne; in dem verbesserten Apparat ist der Hahn durch eine vollkommen dichte Schutzfalle ersetzt, welche mittels eines Hebels gehandhabt wird. Der Destillierkolben ist aus Kupfer hergestellt und besteht aus folgenden drei Stücken: 1. einem flachen, leicht nach der Mitte zu gebogenem Boden, 1,0—1,5 cm stark und mit abstehenden Kanten; 2. einem Kalander oder Destillierkolbenkörper von 3—4 mm Dicke, auf dem Boden festgenietet; 3. einem auf den Kalander aufgenieteten Kranz, welcher ein Verbindungsstück in Form einer Rinne hat, auf dem die Retorte (Helm) ruht. Der Destillierkolben ist mit zwei Öffnungen versehen, nämlich mit einer, an welcher das zum Ladungsbehälter führende Gangrohr mündet, und einer weiteren, unten am Boden befindlichen, an die sich der Schlauch anschließt, durch welchen der Rückstand entleert wird.

Im Destillierkolben hat man bei dem verbesserten Apparat ein Pyrometer angebracht, da das gewöhnliche Thermometer schnell schadhaft wird. Will man letzteres verwenden, so muß es mittels einer kupfernen Scheide gegen zu rasche Abnutzung geschützt werden. Der Destillierkolben faßt ca. 3—4 hl; er hat die Form eines Kegels, ist 1 m hoch und an der Basis 1 m breit. An die obere, 75 cm weite Öffnung des Destillierkolbens schließt sich die Retorte oder der Helm mit dem breiteren

Teile an. Damit die Entleerung des Rückstandes am Ende einer jeden Operation unter atmosphärischem Druck vor sich gehen kann, war es seither nötig, die Retorte zu heben. In neuerer Zeit hat man, um diese Arbeit zu ersparen, ein Rohr mit Hahn an der Retorte angelegt. Um der Luft Zutritt zu verschaffen, braucht man nur den Hahn dieses Luftzuzugsrohres zu öffnen. Behufs Vergrößerung der Abkühlungsfläche wurde auch auf der absteigenden Verzweigung der Retorte ein halbzylinderförmiges Laufbrett angebracht. Auf dem oberen Teile der Retorte befindet sich ein kupfernes, napfförmiges Gefäß, von welchem ein mit Hahn versehener Schlauch in die Destillierblase führt. Direkt an das abwärts geneigte Ende der Retorte oder des Helmes schließt sich die Kondensier- oder Verdichtungsschlange an. Letztere besteht aus einem kupfernen, ca. 40 m langen Rohr, welches sechs bis acht aufeinanderliegende Windungen von 2,1 m Durchmesser bildet. Das Rohr hat am Anfange einen Durchmesser von 20 cm; dasselbe verengert sich fortwährend bis zum Ende, wo der Durchmesser nur mehr 5 cm beträgt. In dem verbesserten Apparat teilt sich die Kondensierschlange etwas unterhalb ihres Kopfendes in zwei Teile, welche sich nahe der Ausgangsöffnung wieder vereinigen. Das Schlangenrohr liegt in einem großen, mit kaltem Wasser gefüllten Kübel.

Das Wasserleitungsrohr am Boden des Kühlfasses und die Hähne sind stets derartig zu öffnen, daß die aus einem besonderen Reservoir eingelassene Menge Abkühlungswasser gleich derjenigen Quantität Wasser ist, welche abfloß. Die verdichteten Produkte (Wasser und Terpentinöl) fängt man in Gefäßen auf, die den Florentinerflaschen ähnlich gebaut sind.

In letzteren erfolgt die Scheidung des spezifisch leichteren Terpentinöles (Essenz) vom dichteren Wasser.

Der Destillierkolben wird von unten aus erwärmt

und ist von einem massiven Mauerwerk umhüllt, i welchem sich ein mit zwei Türen verschließbarer, 1 r hoher und 1 m langer Herd befindet. Von den Türe benutzt man die eine für das Brennmaterial (Fichten holz oder besser Kleinstückkohlen) und die andere fü die Beseitigung der Masse. Der Rost liegt in halbe Höhe des Herdes und vor der Destillierblase. Di Flamme streicht vom Feuerraume bis zum Boden de Destillierkolbens, und die Gase entweichen durch zwe Rauchzüge. Von den letzteren führt der eine unter de Ladungsbehälter hindurch, der andere geht unter den Dampfkessel vorbei, in dem Wasser für die Erzeugun von gelbem Kolophonium erwärmt werden kann. De Kamin ist 7—8 m hoch und besitzt einen 40 cm breite Kanal. Zur Regulierung des Luftzuges wird ein Register schieber verwendet.

Bezüglich des Destillationsganges ist noch anzu führen, daß man das im Ladungsbehälter befindliche ge schmolzene Harz (Rohterpentin) sofort in die Destillier blase fließen läßt, wenn aus letzterer das Kolophoniun einer vorhergehenden Operation entfernt ist. Es wir zunächst stark angeheizt, wobei eine geringe Quantitä des im Rohterpentin enthaltenen Wassers für sich allein nur gemengt mit wenig Terpentinölkügelchen, über destilliert. Bei steigender Temperatur destillieren dan Wasser und Terpentinöl über. Das im Harz befindlich Wasser wird immer weniger, und wenn keines meh vorhanden ist, hört man stark geräuschvolles Kochen dann wird lauwarmes Wasser in die Destillierblase ge spritzt. Mit dem Einspritzen fährt man fort und sorg zugleich dafür, daß stets genügend stark geheizt wird denn die Stärke des Feuers soll der Menge des Ein spritzungswassers entsprechen. Vor der Einspritzun oder Injektion geht beim Destillieren reines Wasser dann Wasser und grüne oder obere Essenz, hierau Wasser und farblose Essenz, schließlich nur letzter

ıber; während der Injektion destilliert Wasser und reine Essenz (Terpentinöl), Wasser und gelbe oder untere Essenz und endlich Wasser über. Wenn nur mehr Wasser abfließt, stellt man die Injektion ein; es wird lann in einigen Minuten das Kolophonium sieden.

4. Terpentinbehälter.

Die reine Essenz erscheint milchig und wird nach ›inigen Tagen bei ruhigem Stehenlassen klar; man lagert

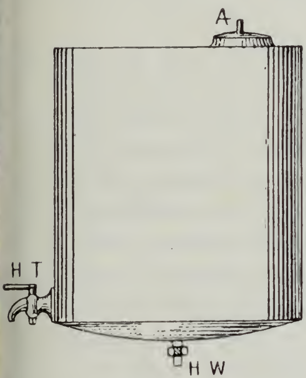


Fig. 16.

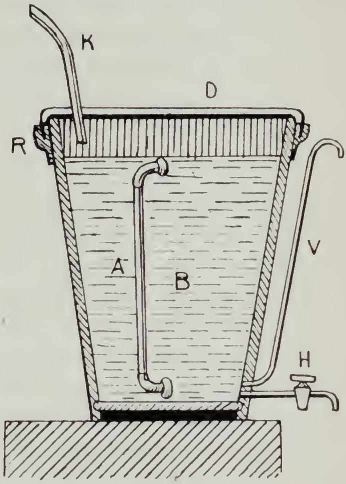


Fig. 17.

ıie nach der Klärung in eigenen Terpentinbehältern Fig. 16). Letztere sind kupferne und innen verzinnte, ɀylinderförmige Gefäße, welche oben mit einer Öffnung Mannloch) für die Füllung, unten mit einem Ablaßhahn 'ür Wasser und Verunreinigungen und seitlich, nahe am Boden des Behälters, mit einem Ablaßhahn für Terpentinöl versehen sind. Die früher erwähnten gefärbten Essenzen werden behufs Rektifikation von der zuletzt ıngeführten reinen Essenz geschieden und in einem Bottich oder in tönernen Gefäßen aufgefangen.

Nachdem das Terpentinöl eine Verbindung ist, welch den Sauerstoff der Luft begierig absorbiert und hierdurcl nachteilig beeinflußt wird, hat man außer dem eben er wähnten Terpentinölbehälter auch einen Aufnahmebehälte für das Destillat konstruiert, durch den das Terpentinö gegen die Aufnahme von Sauerstoff vollkommen geschütz wird. Derselbe (Fig. 17) stellt einen Bottich dar, welche an seinem oberen Rande mit einer ringsum laufenden aus Blech gefertigten Rinne (10 cm hoch und 4 cm breit versehen ist. In diese Rinne paßt ein an seinem Rand derart umgebogener Blechdeckel, daß die umgebogen Stelle ca. 12—14 cm beträgt. In dem Deckel befinde sich eine kreisrunde Öffnung, in welche das Kühlroh mündet.

An der Seitenwand des Bottichs ist ein gläserne Flüssigkeitstands-Anzeiger angebracht. Vom Boden de Bottichs steigt ein Rohr auf, das einige Zentimeter unte dem Rande des Bottichs umgebogen ist und frei mündet Vor Beginn der Destillation wird die Rinne des Deckel mit Wasser gefüllt und hierdurch bewirkt, daß der Bottic gegen die Luft hermetisch abgeschlossen sein würde wenn nicht der kleine, freie Raum zwischen der Öffnun in dem Deckel und dem Kühlrohre vorhanden wäre. De kleine Raum muß vorhanden sein, um ein ungehinderte Entweichen der im Bottich enthaltenen Luft zu ermög lichen, wenn sich der Bottich mit milchigem Destilla füllt. Letzteres trennt sich in dem Bottich derart, da das Terpentinöl an die Oberfläche steigt, während sic unter demselben das Wasser ansammelt. Allmählic erreicht der Spiegel des Terpentinöles in dem Bottic eine solche Höhe, daß durch das Rohr *V* (Fig. 17 Wasser abzufließen beginnt. Wenn sich der Bottic mit Terpentinöl fast ganz gefüllt hat, läßt man ih einige Tage ruhig stehen, damit die Trennung des Öle vom Wasser vollständig erfolgen kann. Die gering Wassermenge, welche sich noch im Bottich befindet

wird durch einen am Boden angebrachten Hahn *H* abgelassen. Infolge der teilweisen Verdunstung des bei Destillationsanfang auf der Wasseroberfläche im Bottich sich ausbreitenden Terpentinöles entstehen Dämpfe, welche sich über der Flüssigkeit ansammeln und einen vollkommenen Schutz gegen die Aufnahme von Sauerstoff von seiten des Terpentinöles gewähren.

Das bei der Destillation (System Landais) erzielte Kolophonium entfernt man durch den am Boden des Destillierkolbens befindlichen Entleerungsschlauch. Für den Destillierkolben des Apparates Landais beträgt die Ladung ca. 300 l (300 cdm) Harz; für letztere Menge Harz wären ungefähr 48—50 l Einspritzungswasser erforderlich. Die Ausbeute an Essenz (Terpentinöl) beträgt ca. 60 kg. Nachdem sich bei der Injektion nur mit Wasser allein der Gang unregelmäßig gestaltet, hat man bei den neueren Apparaten das Wasser teilweise durch Wasserdampf ersetzt. Letzterer wird durch ein am Boden des Destillierkolbens befindliches durchlöchertes Rohr eingeführt und verteilt. Der zugeführte Dampfstrom wird mittels eines eigenen Hahnes reguliert; bei steigender Temperatur spritzt man gleichzeitig Dampf und Wasser ein. Bei der Destillation mit gemischter Einspritzung (Injektion) bleibt im allgemeinen die Temperatur niedrig, und die Arbeit geht rasch vor sich; man erzielt auch ein wenig gefärbtes Kolophonium.

5. Destillierapparat Dorian.

Der Dampfdestillierapparat Dorian frères (Fig. 18) besteht aus fünf Teilen: 1. einem Dampfgenerator oder Dampferzeuger; 2. einer Destillierblase, bestehend aus einem Destillierkolben in Prismenform, einem Dampfmantel, einer Heizungsröhre mit Dampfdurchzug, einem aufgeschraubten Deckel und einem Rohr, welches dem Generator das durch die Dampfkondensierung entstandene Wasser zuführt; 3. einer

Retorte, die den Helm für die Destillierblase bildet 4. einem geradlinigen Kondensator (Verdichter) mi Röhren, welche von kaltem Wasser umgeben sind 5. einer Kondensierschlange, die sich in einem mi kaltem Wasser gefüllten Kühlbottich befindet.

Der Generator liefert den Dampf für die Destillier-blase; aus seinem Dome führt ein Rohr den Dampf ir die Destillierblase. Durch den auf den Destillierkolber aufgeschraubten Deckel führt eine Abfallschütze, welche dazu dient, das Harz in den Kolben zu bringen; unter an letzterem befindet sich ebenfalls eine Abfallschütze

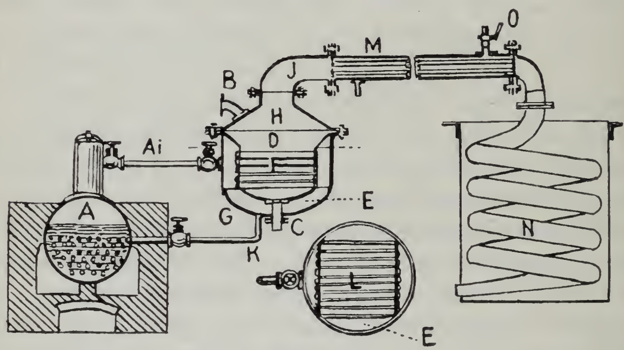


Fig. 18.

durch die der Rückstand entleert werden kann. Den Destillierkolben umgibt ein Dampfmantel. Die Heizungs-röhre geht durch den Destillierkolben von einer zu anderen Seite und hat vom Dampfmantel her einen Dampfdurchzug. Der sich an den Helm (Retorte) an-schließende Verdichter besteht aus 3—4 m langen Röhren, in denen die Dämpfe gleichzeitig zirkulieren; für die Kondensierung der letzteren sorgt der die Röhren umgebende kalte Wasserstrom. Weitaus der größte Teil der Dämpfe wird schon in dem geradlinigen Kon-densator verdichtet. Alle Teile der Destillierblase usw. sind aus Stahl gefertigt.

In dem Dampfdestillierapparat Dorian frères, dessen Destillierkolben einen Fassungsraum von 350 l hat, kann man ca. 340 kg Harz in 40 Minuten destillieren.

6. Destillierapparat Germox.

Von anderen Destillierapparaten, bei denen ebenfalls die Destillation mittels Dampfes erfolgt, dürfte der Apparat Germox Erwähnung verdienen. Bei diesem besteht die Destillierblase aus einem horizontalen Zylinder mit doppeltem Dampfmantel. Der Destillierkolben faßt ca. 450 kg Harz; es wird bis zu 158° C mit Dampf von 6 kg geheizt. Bei dem Apparat Dorian frères ist die stählerne Destillierblase auf 10 kg Druck erprobt, jedoch steigt der Druck während der Fabrikation nicht über 6 kg. Die Einspritzung reguliert man bei dem Apparat Germox auf Grund der Prüfungsergebnisse der verdichteten Flüssigkeiten. Der Helm des Apparates besitzt eine Verlängerung bis zum Verdichter (Kondensator) mit 150 Röhren und hat raschen Luftdurchzug, so daß nur eine kurze, kupferne Schlange erforderlich ist. Es kann die Verbindung zwischen letzterer und dem Verdichter gegen das Ende der Destillation dadurch aufgehoben werden, daß man kaltes Wasser zuströmen läßt und dabei gleichzeitig die Temperatur etwas (auf 160° C) steigert. Durch das in den Röhren strömende Wasser erfolgt eine Kondensation der Dämpfe, und im Kessel (Kolben) entsteht hierdurch eine teilweise Leere, wodurch die Rückstände schneller entwässert werden.

Die Destillation nimmt ungefähr 80 Minuten in Anspruch; bei anderen Apparaten dauert gewöhnlich die Destillation kürzere Zeit (40—50 Minuten). Der Heizungsdampf erreicht bei den verschiedenen Apparaten im allgemeinen 4—6 Atmosphären; die Temperatur für Heizung und Injektion beträgt ca. 145—160° C.

7. Erzeugung von Pech und Teer.

Zur Fabrikation von Pech (braunes und schwarzes), Teer, fettem Teer und Schiffsteer können die bei der früher erwähnten Reinigung des Rohterpentins gewonnenen Rückstände (griches), kleinere Fichtenholzstücke (besonders Wurzelholz), sowie Mischungen von Holz, Blättern und Rückständen verwendet werden.

Man bedient sich zur Erzeugung der obengenannten Produkte eines Pech- oder Teerofens (Fig. 19). Letzterer stellt einen konisch abgeschnittenen, aus Mauersteinen hergestellten Behälter von 4 m Höhe und

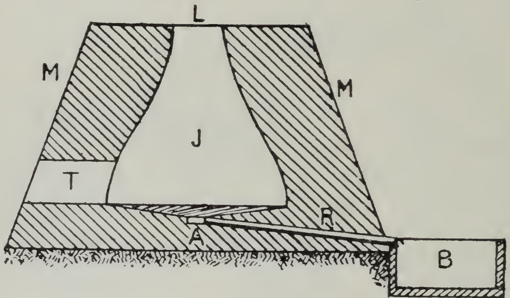


Fig. 19.

4 m Durchmesser dar und ist mit einem massiven Mauerwerk umgeben. Die obere Öffnung des Behälters hat einen Durchmesser von 0,5 m. Die Sohle des Ofens ist konkav; von ihr wird die bei jeder Operation sich ergebende Asche weggeschafft. Im Mittelpunkte der Ofensohle befindet sich ein kleiner Behälter, mit dem ein gußeisernes Rohr in Verbindung steht, durch welches das Pech oder der Teer abfließen kann. Zur Aufnahme des letzteren befindet sich außen neben dem Ofen ein Reservoir. Seitlich hat der Ofen eine größere Öffnung (Tür), welche während der Operation mit Lehm und Mauersteinen dicht verschlossen sein muß. Behufs Bereitung von Teer (Pech) wird zunächst auf die Ofen-

sohle eine Schichte Holz gelegt und damit einer Verstopfung des Ganges vorgebeugt. Den Ofen füllt man alsdann mit den Rückständen (griches) möglichst dicht, und hierauf wird an der oberen Öffnung angezündet. Wenn nach der Entzündung das Feuer entsprechend niedergebrannt ist, wird die oben befindliche Öffnung mittels eines gußeisernen Deckels, welchen man überdies noch mit Erde genügend bedeckt, verschlossen. Während der Operation müssen selbst kleine Spalten sorgfältig mit Lehm verstopft sein. Infolge der zunehmenden Hitze sickern die harzigen Bestandteile durch und sinken, durch das Feuer verflüssigt, zu Boden. Aus dem kleinen Behälter gelangt die braune Masse, Pech oder Teer (Brai) genannt, in das Reservoir; Wasser und Sand bleiben am Boden des Behälters zurück. Soll nur Teer hergestellt werden, so füllt man den Ofen mit kleinen Fichtenholzstücken. Am besten ist es, festes Wurzelholz zu verwenden, da von diesem eine größere Ausbeute erzielt wird wie von Stammholz. Von 1 cbm Holz gewinnt man 30—40 l Teer. Gewöhnlich wird die Fabrikation des Teeres sofort nach der Bereitung des Braies (siehe oben) vorgenommen, um die noch im Ofen vorhandene Hitze möglichst ausnutzen zu können. An Stelle von Holz verwendet man häufig Mischungen von Holz, Blättern und Rückständen zur Füllung des Ofens. Der erzielte Teer wird auch mit dem oben erwähnten Produkt, Brai genannt, gemengt; man erhält bei diesem Verfahren, je nach den Verhältnissen der Mischung, als weitere Produkte das sogenannte schwarze Pech, fetten Teer und Schiffsteer.

II. Terpentinöl und Kienöl.

A. Terpentinöl.

Im Handel unterscheidet man drei Hauptsorten von Terpentinöl, nämlich österreichisches, französisches und amerikanisches. Von anderen Sorten sind noch erwähnenswert: Terpentinöl aus Lärchenterpentin, Straßburger Terpentin, Kanadabalsam; russisches Terpentinöl, Burmah-Terpentinöl. Österreichisches und französisches Terpentinöl sind von vorzüglicher Qualität.

Im reinen Zustande stellen die Terpentinöle wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, welche nicht unangenehm, aber eigentümlich und etwas betäubend riechen, das Licht sehr stark brechen und eine Dichte zwischen 0,850 und 0,890 besitzen. Österreichisches (Neustädter, galizisches) hat das spezifische Gewicht 0,866; französisches zeigt eine Dichte von 0,859—0,876, amerikanisches eine Dichte von 0,858—0,877. Der Siedepunkt der Terpentinöle liegt im allgemeinen zwischen 155 und 180° C; meistens sieden sie aber schon bei 155—162° C, und bei weiterem Erhitzen verflüchtigen sie sich sehr rasch, wobei eine dickflüssige Harzmasse von kolophoniumartigem Geruche zurückbleibt.

Die Terpentinöle verflüchtigen sich auch bei gewöhnlicher Temperatur; auf Papier ausgegossen, verdampfen sie ziemlich rasch, ohne einen Fleck oder Ränder zurückzulassen.

Die Terpentinöle sind leicht brennbar, sie verbrennen mit roter, stark rußender Flamme. Läßt man Terpentinöle in weiten, offenen Schalen an der Luft stehen, so nimmt man bei späterer Prüfung wahr, daß sich Dichte und Siedepunkt der Öle erhöht haben; die Terpentinöle nehmen auch einen anderen Geruch an und werden löslicher in Weingeist. Es verflüchtigt sich unter der Einwirkung von Luft und Licht ein Teil des Terpentinöles, und ein anderer Teil wird langsam oxydiert; infolge der

Sauerstoffaufnahme verharzt letzterer Anteil zu einer farblosen oder gelblichen, zähen und dicken Masse, die nach längerer Zeit auch spröde und fest werden kann. Der von Terpentinöl absorbierte Sauerstoff ist leicht auf andere Substanzen übertragbar; es wirkt deshalb das Terpentinöl oxydierend. 1 ccm Terpentinöl vermag bei 100° C 100 ccm Sauerstoff aufzunehmen. Bei der Oxydation des Terpentinöles bildet sich auch Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2; es kann letzteres im Terpentinöl, welches sich in einem feuchten Raume oder bei Gegenwart von Wasser oxydierte, nachgewiesen werden. Hingegen entsteht bei völlig trockenem Terpentinöl weder Wasserstoffsuperoxyd noch Ozon. Durch die Sauerstoffaufnahme wird das Terpentinöl aktiv gemacht und erlangt dann reduzierende und bleichende Eigenschaften. Infolgedessen scheidet solches Öl aus Jodkaliumlösung Jod aus und bleicht Farbstoffe; z. B. wird Indigolösung gebleicht.

Die Terpentinöle zeigen im Polarisationsapparate verschiedenes Drehungsvermögen; österreichisches kann rechts- und linksdrehend sein, französisches ist immer stark linksdrehend usw.

Für viele Fette und Harze ist das Terpentinöl ein sehr gutes Lösungsmittel; es vermag die Mehrzahl der Harze größtenteils aufzulösen. In Wasser löst sich Terpentinöl nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteile auf; das Wasser wird jedoch dabei etwas ozonisiert und riecht auch nach Terpentinöl. In sehr starkem Alkohol ist das Terpentinöl ungefähr im Verhältnis 1 : 3 löslich; mit zunehmendem Wassergehalt des Alkohols vermindert sich die Löslichkeit; so sind z. B. zum Auflösen von 1 Teil Terpentinöl 5—12 Teile von 90 prozentigem Alkohol erforderlich.

Terpentinöl ist ferner löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol (Steinkohlenbenzin), Benzin (Petroleumbenzin oder Petroleumäther), Chloroform, Eisessig

und fetten Ölen. Mit vielen ätherischen Ölen läßt sic Terpentinöl mischen; die Mischungen sind jedoch nich selten getrübt.

Nach der Art (Sorte) und dem Alter der Öle sin die Löslichkeitsverhältnisse sehr verschieden.

Den Hauptbestandteil des Terpentinöles bildet da Pinen, $C_{10}H_{16}$, ein Kohlenwasserstoff, welcher in seine zwei optisch aktiven Modifikationen darin enthalten ist Beide Modifikationen sind chemisch identisch, und si erhielten von Wallach die Namen: *l*- und *d*-Pinen. Ferne sind wahrscheinlich Camphen ($C_{10}H_{16}$) und Fenchen Be standteile des Terpentinöles. Österreichisches Terpentinö enthält *d*- und *l*-Pinen, im französischen Terpentinöl un in dem aus Kanadabalsam gewonnenen Terpentinöl komm nur *l*-Pinen vor, im amerikanischen Terpentinöl ist vor wiegend *d*-Pinen enthalten. Wirkt direktes Sonnenlich bei Gegenwart von Luft oder besser Sauerstoff au feuchtes Terpentinöl ein, so bildet sich Pinolhydrat $C_{10}H_{16}O_2$ ($C_{10}H_{16} + 2\,O$); es ist dies ein in Blättche oder Nadeln kristallisierender Körper. Bei der Oxydatio von Terpentinöl können außer dem schon früher er wähnten Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) noch verschieden Produkte, wie Ameisensäure, Essigsäure, Kampfersäur ($C_{10}H_{16}O_4$) und ein Aldehyd (letzterer in geringer Menge) entstehen. Der Aldehyd besitzt einen betäubende (scharfen) Geruch; der eigentümliche Geruch alten Ter pentinöles soll (nach Schiff) von diesem Aldehyd, desse Formel $C_{10}H_{16}O_3$ ist, herrühren.

Die vorgenannten Verbindungen können sich rasche bilden, wenn man mit Wasserdampf gesättigte, erwärmt Luft durch Terpentinöl leitet. Französisches Terpentinö besitzt größere Fähigkeit, sich zu oxydieren als amerika nisches. Wie schon oben bemerkt wurde, geht die Oxy dation des Terpentinöles besonders rasch bei Gegenwar von Wasser vor sich. Das Terpentinöl, welches anfang neutrale Reaktion zeigte, wird hierbei sauer und verharzt

Terpentinöl wird häufig verfälscht. Über die Reinheit des Terpentinöles kann man außer durch Prüfung des Geruches, Feststellung der Löslichkeit in Alkohol (von 90 Vol.-%) und Untersuchung des Verdunstungsrückstandes noch durch Bestimmung der Dichte, der Polarisation und der Refraktion Aufschluß erhalten. Auch die Rektifikation wird bei verdächtigen Terpentinölproben behufs Ermittlung der Reinheit empfohlen.

Jede der drei früher erwähnten Hauptsorten, nämlich österreichisches, französisches und amerikanisches Terpentinöl, besitzt einen eigentümlichen und angenehmen Geruch; letzterer ist für jede Sorte derart charakterisiert, daß es einem geübten Fachmanne nicht schwer fällt, die einzelnen Terpentinöle schon durch Prüfung des Geruches voneinander zu unterscheiden. Namentlich früher wurden die genannten Hauptsorten mit Kienöl und mit Harzessenz (Pinolin) vermischt. Beide Verschneidungsmittel finden wohl auch jetzt noch Anwendung; sie können jedoch ziemlich leicht an dem Geruche, welcher sich besonders beim Reiben des verdächtigen Öles in der Hand oder beim Verdunstenlassen desselben auf geleimtem Papiere stark bemerkbar macht, erkannt werden. In neuerer Zeit stellt man übrigens nach einem später zu erwähnenden Verfahren doppelt rektifiziertes und raffiniertes Pinolin her, das dem Terpentinöl des Handels durchweg ganz ähnlich ist.

Über das Verhalten der Terpentinöle bei der Behandlung mit Alkohol wurde schon früher das Erforderliche mitgeteilt. Es soll hier noch einmal wiederholt werden, daß sich Terpentinöl in 5—12 Teilen 90 prozentigem Alkohol auflöst; es steigt die Löslichkeit mit dem zunehmenden Alter des Öles. Beim Verdunsten des Terpentinöles verharzt ein Teil desselben infolge einer Oxydation; es bleibt eine klebrige Masse zurück, welche bei weiterer Sauerstoffaufnahme spröde und kolophonium-

artig wird. Eingehend wurde über das Verhalten des Terpentinöles beim Verdampfen (bzw. Verdunsten) früher berichtet. Nach Herzfeld macht ein spezifisches Gewicht unter 0,865 eine Probe unter allen Umständen verdächtig, eine Dichte über 0,875 kommt nur bei altem verharzten Terpentinöl vor. Nach Boleg besitzt rektifiziertes Pinolin (Harzessenz) eine Dichte von 0,885 und raffiniertes und doppeltrektifiziertes Pinolin ein spezifisches Gewicht von 0,860—0,865. Nachdem auch der an und für sich nicht unangenehm und mild aromatische Geruch des zuletzt angeführten Pinolins durch Zusatz von Holzkohle noch erheblich gemildert wurde, so dürfte eine Beimischung von raffinierter Harzessenz schwer nachweisbar sein. Die Polarisation fand Herzfeld beim französischen Terpentinöl stets als Linksdrehung; es kommen übrigens auch rechtsdrehende französische Terpentinöle (aus Terpentin von Pinus maritima gewonnen) vor. Bei amerikanischem Öl beobachtete man meist Rechtsdrehung, jedoch auch manchmal Linksdrehung. Die russischen Terpentinöle zeichneten sich im ganzen durch sehr bedeutende Rechtsdrehung aus.

Die Beobachtung der Refraktion hat schon sehr gute Dienste geleistet; es ist dies namentlich dann der Fall, wenn man sie mit einer Destillation (bzw. Rektifikation) verbindet. Im Butterrefraktometer (von Zeiß) zeigt Terpentinöl bei 150 im allgemeinen 68—72°, selten bis 75°. Wird reines Terpentinöl destilliert, so weicht die Refraktion der einzelnen Fraktionen (Destillationsanteile bei unterbrochener Destillation) wenig voneinander und von der des ursprünglichen Terpentinöles ab. Selbst kleine Beimengungen lassen sich nachweisen, wenn man von 10 zu 10 ccm (der Destillationsanteile) einige Tropfen mittels des Refraktometers prüft. Das Terpentinöl geht beim Destillieren meist zwischen 155 und 163° C über, doch finden sich auch reine Sorten vor, welche zwischen 163 und 170° C und sogar bei 175° C sieden. Bei ver-

dächtigen Proben ist Rektifikation zu empfehlen. Man bedient sich hierzu des Aufsatzes von Markwald. Der Aufsatz besteht aus einem Rohr mit 12 Erweiterungen, in denen in jeder eine Glaskugel mit kleinen, stachelförmigen Ansätzen liegt. Das Rohr ist von einem Glasmantel umgeben; der Raum zwischen beiden ist luftleer.

Bezüglich des Kienölzusatzes wurde schon oben gesagt, daß ein solcher durch den charakteristischen Geruch, welcher namentlich bei der Rektifikation hervortritt, erkannt werden kann. Wenn die beigemengte Kienölmenge nicht zu gering ist, so überzieht sich ein Stückchen Kalihydrat, das man in das zu prüfende Öl gebracht hat, sehr rasch mit einer gelbbraunen Schicht, während zur Bildung der letzteren bei reinem Terpentinöl längere Zeit erforderlich ist. In alten, stark verharzten Terpentinölen entsteht allerdings die gelbbraune Schicht auch ziemlich rasch; doch kann durch Destillation das Harz zurückgehalten und dann im Destillat das Kienöl durch die meistens gelbliche Färbung erkannt werden. Man findet übrigens im Handel auch Produkte vor, welche aus Kienöl durch Entfernung der stark riechenden, teerartigen und harzigen Bestandteile gewonnen wurden. Derartig präpariertes Kienöl kann man von echtem Terpentinöl nicht mehr unterscheiden; es versagt bei einem solchen auch die Kalireaktion. Als Surrogate für Terpentinöl dienen die Destillate der Petroleum-, Stein-, Braunkohlen- und Schieferverarbeitung, des Kolophoniums, der Fichten- und Kieferwurzelstöcke. Die Terpentinöl-Ersatzmittel stellen alle mehr oder weniger geschickt zusammengesetzte oder besonders erzeugte Destillationsprodukte der oben erwähnten Materialien dar. In der Hauptsache unterscheiden sich alle Terpentinölsurrogate von Terpentinöl (einschließlich Kienöl) dadurch, daß sie sich, bzw. die mit ihnen hergestellten Lacke, beim Trocknen nach dem Aufstreichen nur mehr oder weniger rasch verflüchtigen, ohne Sauerstoff aus der

Luft aufzunehmen; sie tragen deshalb auch zum Trocknen und Erhärten nicht bei.

B. Kienöl.

Das Kienöl wird hauptsächlich in Rußland, Galizien, Schweden und Nordamerika nach verschiedenen Verfahren gewonnen. Auch in Deutschland fabriziert man dieses Öl aus den Wurzelstöcken der Nadelhölzer. Letztere werden zunächst aus dem Boden entfernt und zerkleinert.

Das zerkleinerte Material erhitzt man dann in solcher Weise, daß eine Zersetzung des in demselben enthaltenen Harzes erfolgt, wobei verschiedene Produkte erhalten werden.

Das Verfahren bei der Gewinnung des Kienöles ist eine Art trockener Destillation. Man erzielt mit Hilfe eigener Destillationsapparate oder in die Erde versenkten gemauerter Öfen teerige Destillate, und es wird dafür Sorge getragen, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt. Das wertvollste Produkt, welches man bei der Verarbeitung der Wurzelstöcke gewinnen kann, ist Kienöl. Letzteres soll zunächst überdestillieren, und es ist dies auch der Fall, wenn eine entsprechende Temperatur eingehalten wird. Wendet man zu große Hitze an, so werden nur teerartige Destillate erzielt.

Das bei geeigneter Temperatur übergehende Kienöl ist vermischt mit empyreumatischen Ölen; es riecht infolgedessen stark und unangenehm; auch ist es meistens gelblich gefärbt. Die Kienöle werden häufig als Terpentinöle bezeichnet. Nachdem man sie ebenso wie die Terpentinöle aus den natürlichen Terpentinen (bzw. aus den harzigen Bestandteilen der Kiefer- und Fichtenwurzelstöcke) gewinnt, so sind sie tatsächlich minderwertige Terpentinöle.

In neuerer Zeit werden die Kienöle sorgfältig gereinigt und rektifiziert; sie verhalten sich dann wie echte Terpentinöle, und man verwendet sie zu den

selben Zwecken wie diese. Im Handel kommt das holt rektifizierte Kienöl auch als russisches, polnisches galizisches, finnisches, baltisches und schwedisches Terpentinöl vor.

Nach E. Sundvik bilden die gewöhnlichen echten Terpentinöle leicht ein oxydiertes Verharzungsprodukt, durch das eine Blaufärbung des Guajakharzes herbeigeführt werden kann, während diese Reaktion bei den durch trockene Destillation gewonnenen Kienölen entweder gar nicht oder nur sehr langsam erfolgt. Auch explodieren die Kienöle mit Jod gar nicht oder nur sehr schwach und geben auf einem hiermit durchtränkten Papierstreifen in einem mit Chlorgas gefüllten Gefäß nur eine schwache und allmähliche Schwärzung, während die echten Terpentinöle eine fast explosionsartige, ungeheuere Rauchentwicklung bewirken. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens der Kienöle soll teilweise in einer Anwesenheit von Aldehyden liegen. Aus finnischem Kienöl isolierte Sundvik Furfurol; auch extrahierte er Phenole (meist Guajakol). Nach den Untersuchungen von Hielt und Aschan enthalten die Kienöle außer *d*-Pinen hauptsächlich Sylvestren und Dipenten. Ein sehr gutes Mittel zur Unterscheidung des Kienöles von echtem Terpentinöl hat man in der grüngelben bis braungrünen Färbung, welche das Kienöl auch in gereinigtem Zustande mit wässeriger schwefliger Säure gibt (Herzfeld's Reaktion), während echtes Terpentinöl keine Färbung liefert. Diese Reaktion ist auf die Kondensation eines der den Kienölen eigenen Terpene zurückzuführen, das sich leichter als das Pinen verändert. Die Siedepunkte der Kienöle liegen im ganzen wesentlich höher als bei den echten Terpentinölen; das meiste geht bei 160—170° C über. Es kommen aber auch reine Terpentinöle vor, die bei letzteren Temperaturen sieden, worüber schon oben berichtet wurde.

III. Trockene Destillation des Kolophoniums.

A. Destillationsprodukte und Nebenprodukte; Harzdestillierapparate im allgemeinen.

Über die Gewinnung und die Eigenschaften des Kolophoniums wurde schon eingehend berichtet.

Das Kolophonium schmilzt beim Erhitzen in geschlossenen Gefäßen zunächst zu einer öligen Flüssigkeit. Zum Schmelzen des Kolophoniums genügt eine Temperatur von 120° C; wird stärker erhitzt, so beginnt das Harz sich zu zersetzen. Man erhält infolge des Zersetzungsprozesses neben essigsaurem Wasser (Sauerwasser) leichte und schwere, kondensierbare Öle und brennbare Gase, die sich nicht verdichten lassen. In den zum Destillieren benutzten Apparaten bleibt eine pechartige Masse zurück. War die Temperatur während der Destillation eine sehr hohe, so bildet der Rückstand eine koksähnliche Substanz.

Das bei der trockenen Destillation des Kolophoniums als Nebenprodukt gewonnene Sauerwasser verwendet man zur Erzeugung von Essigsäure und essigsaurem Eisen. Über die Herstellung dieser Präparate soll später berichtet werden. Neben dem Sauerwasser findet sich in dem beim Destillieren gewonnenen sogenannten Vorlauf auch Pinolin oder Harzessenz, welche man entsprechend verwertet.

Die erzielten leichten und schweren, verdichtbaren Öle werden unter dem Namen „Harzöle" zusammengefaßt. Das als Rückstand verbleibende Pech benutzt man vielfach in der Industrie, und die bei der Destillation auftretenden Gase können zu Heiz- oder Leuchtzwecken verwendet werden.

Bei gleichmäßiger und möglichst langsamer trockener Destillation des Kolophoniums lassen sich nach M. Lach die folgenden Destillationsprodukte unterscheiden:

1. Pinolin (Harzgeist, Harzessenz, Harzspiritus);

2. Kochöl, ein Gemenge von Pinolin und leichten Pechölen;

3. Pechöl als einzig raffinierbares Öl;

4. Blauöl;

5. Brandöl.

Nach Boleg erhält man von 5000 kg Kolophonium bei einmaliger Destillation die folgenden Destillate:

a) 300—400 kg Harzessenz (Pinolin) einschließlich des Sauerwassers, und zwar etwas über die Hälfte davon als Vorlauf und den Rest fraktionsweise am zweiten Kondensationsauslauf; es entspricht dies einer Ausbeute von 6—8 %;

b) 2500—2750 kg helles Harzöl (sogenanntes Blondöl) zu Raffinationszwecken; Ausbeute 50—55 %;

c) 1000—750 kg blaues Harzöl oder Blauöl zu Raffinationszwecken; Ausbeute 20—15 %;

d) 300—350 kg grünes Harzöl oder Grünöl; Ausbeute 6—7 %; ferner treffen

e) 900—750 kg, entsprechend 18 bzw. 15 %, auf einen schlackenartigen, fast wertlosen Rückstand und auf die Gase. Letztere machen 5—7 % aus; sie werden gleich mit verbraucht.

Verwendet man zur Destillation den Vakuumdestillierapparat von Krämer und Flammer (siehe später), bei welchem eine Kombination von direkter Feuerung, überhitztem Dampf und Luftverdünnung oder Luftentleerung zur Anwendung kommt, so soll die Ausbeute von 5000 kg Kolophonium annähernd betragen:

a) 150 kg (3 %) Harzessenz (Pinolin);

b) 2500 kg (50 %) blondes Harzöl;

c) 850 kg (17 %) blaues Harzöl;

d) 780 kg (15,6 %) grünes Harzöl, während

e) nahezu 750 kg (ca. 15 %) auf Gase, Wasser und Rückstand entfallen.

Bei der Destillation im Vakuum ergibt sich eine

geringere Ausbeute (ca. die Hälfte) an Harzessenz (Pinolin) und eine größere (über das Doppelte) an grünem Harzöl.

Von amerikanischem Kolophonium soll man verschiedene Mengen der einzelnen Produkte erhalten, je nachdem helles oder dunkles Harz trocken destilliert wird.

Nach Hofmann ergeben 100 kg hellgefärbtes Kolophonium an Pinolin oder Harzessenz 5,5 kg, hingegen dunkelgefärbte Sorten nur 2—3 kg. Dickes Harzöl erzielte man von hellen 48,6 und von dunklen Kolophoniumsorten 32—34 kg, dünnes Harzöl vom hellen Harz 30,8 kg, von dunklen Harzen 38—40 kg.

Gase und Wasser machten bei hellem Kolophonium 6,6 kg, bei dunklen Sorten 9—16 kg aus, während bei ersterem 8,5 kg und bei letzteren 12—14 kg Pech als Rückstände verblieben.

Nachdem das zur trockenen Destillation verwendete Kolophonium gewöhnlich durch Baumrinde, Holzreste, Sand usw. verunreinigt ist, so erzielt man von einem reinen Harz auch günstigere Resultate. So ergibt reines Kolophonium an Pinolin 3,1 %, an Harzölen 85,1 % und an essigsaurem Wasser 2,5 %; Verlust und Gase machen 5,4 % aus, und bei vollständiger Abdestillierung bleiben nur 3,9 % Koks bzw. koksartige Substanz als Rückstand.

Bei der trockenen Destillation von Kolophonium handelt es sich hauptsächlich darum, so viel als möglich an brauchbaren Harzölen zu gewinnen.

Für die zweckmäßige Darstellung der Harzöle ist der verwendete Apparat von großer Bedeutung. Es ist zunächst die Form der Kessel (Destillierblasen) zu berücksichtigen. Kugelförmige Gefäße, deren unterer Teil eingemauert und deren Oberteil dann aufgeschraubt wird, bezeichnete man seither im allgemeinen als am vorteilhaftesten für die Praxis.

1. Destillierapparat von Boleg.

Boleg empfiehlt für den Großbetrieb (zur Destillation von mindestens 5000 kg Kolophonium) zylindrische Gußkessel von ca. 1,5 m Durchmesser und 2,35 m Höhe bis zum schwachgewölbten Helm; sie sollen stets einen flachgewölbten, an den Seitenwandungen gerundeten Boden haben und sind entweder aus einem Stück oder aus zwei Teilen zusammengesetzt, wobei dann der Bodenteil gewöhnlich aus stärkerem Material hergestellt wird. Diese Bodenform besitzt den Vorteil, beim Arbeiten der Einwirkung des Feuers eine größere Fläche zu bieten, dem Kessel einen größeren Füllraum zu verleihen, eine gleichmäßige Erhitzung zu gestatten und außerdem einen gleichmäßigen Fortgang der Destillation zu ermöglichen. Der Deckel des Kessels (Helm) ist in gleicher Weise wie der Boden (Scheitelhöhe des Bogens 30—35 cm) gewölbt, hat außer dem rückwärts angebrachten Mannloch und einem Stutzen seitwärts für die Entleerungs- und gleichzeitig Sicherheitsvorrichtung in der Mitte (niemals vorn unten) einen solchen mit Flansch von 20—25 cm Höhe und 35 cm lichtem Durchmesser für das Abzugsrohr.

Um dünnflüssige, möglichst harzfreie Öle darstellen zu können, soll das aus Kupfer gefertigte Abzugsrohr eine Steighöhe von mindestens 1—1,5 m Höhe haben; im Innern ist es bis zu dem nach dem Verdichter (Kondensator) abfallenden Teile zumeist mit einer Hindernisvorrichtung versehen, welche bewirkt, daß die Dämpfe nicht geradewegs, sondern schneckenförmig überziehen. Das Rohr verjüngt sich dann bis zum Kondensator zu einer lichten Weite von 6—7 cm. Zur Verdichtung (Kondensation) verwendet man einen Doppelkondensator, welcher durch eine Anzahl senkrechter Seitenwände in kleinere und größere Abteilungen geteilt ist, die auch Kühlflächen von verschiedener Ausdehnung haben. In dem Kondensator werden die

schwereren Destillate zuerst und die leichteren später verdichtet. Der Kondensator ist auch mit zwei Ablaßhähnen versehen. Das Kolophonium wird mit der Boleg'schen Einrichtung der mehrfachen fraktionierten Destillation unterzogen; man kann aber auch noch, wenigstens zum Teil, mit einem Vakuum (bei 15—25, seltener 30—60 cm Quecksilbersäule), d. h. unter kontinuierlicher (ununterbrochener) Absaugung der übergehenden Dämpfe arbeiten.

Bei den zuerst angeführten kugelförmigen Destillationsgefäßen soll die Destillierblase derart eingemauert sein, daß nur das untere Viertel der Kugelgestalt der Einwirkung der Hitze ausgesetzt ist. Um die Wärme möglichst ausnutzen zu können, muß aber das ganze Mauerwerk bis zum Helm und zum Mannloche reichen; letzteres soll behufs leicht ausführbaren Füllens des Destillierapparates sich in gleicher Höhe mit dem Fußboden befinden.

Von Vorteil ist es, wenn die Dämpfe in den aus Kupfer hergestellten Kühlschlangen einen möglichst langen Weg zurücklegen müssen.

2. Heizung der Apparate.

Für kleinere Destillationsanlagen sind die gewöhnlichen Bodenfeuerungen genügend, für größere wird die gemischte, nämlich Kohlenfeuerung, kombiniert mit den bei der Destillation entweichenden Gasen (d. h. Harzgasfeuerung), als zweckentsprechend empfohlen. Letztere sind so eingerichtet, daß vorn die Kohlenfeuerung angeordnet erscheint, während rückwärts bei der sogenannten Feuerbrücke sich die Gasbrenner befinden. Diese Feuerung ist abgeschlossen durch ein aus Chamottesteinen gefertigtes Gitter, so daß der Kesselboden seinem ganzen Umfange nach bis zu den Seitenwandungen hin nicht direkt von dem Feuer bestrichen wird.

Als Feuerungsmaterial verwendet man Gemenge von

Stückkohlen mit Nuß- und Grieskohlen; von letzteren kommen mit vorschreitender Destillation immer mehr als von den ersteren Sorten zur Anwendung. Durch die Benutzung der bei der trockenen Destillation des Kolophoniums auftretenden, früher ungenutzt entweichenden, brennbaren Gase zur Heizung der Destillationsapparate kann fast ein Drittel der seither normal erforderlichen Kohlenmenge erspart werden.

Über die Gasfeuerung berichtet Lach, daß bei einem Betriebe mit vier Destillationsblasen für drei Blasen genügend Gas vorhanden sei. Es ist empfehlenswert, zwei Gasometer aufzustellen, einen größeren für Harzgas und einen kleineren für Leuchtgas; das Leuchtgas entwickelt sich erst mit dem Übersteigen des sogenannten Blauöles, mithin im letzten Zeitdrittel der Operation. Behufs Reinigung leitet man das Leuchtgas durch Wasser, wobei es gekühlt und von etwa mit übergehenden verdichtbaren Pinolinanteilen befreit wird. Infolge der Aufstellung von Gasometern bei größeren Destillationsanlagen nutzt man nicht nur die Wärme der sonst verloren gehenden Gase, sondern auch deren Leuchtkraft aus.

3. Verbesserte Destillierapparate älterer Konstruktion; Helm und Kessel von Rabaté.

Nachdem auch jetzt noch mitunter Destillationsapparate älterer Konstruktion zur trockenen Destillation von Kolophonium verwendet werden, folgt hier die Beschreibung eines älteren Harzdestillationsapparates, welcher mit einem Abflußstutzen (*f* Fig. 20) für den Destillationsrückstand versehen ist. Bei anderen älteren Apparaten fehlt dieser Stutzen (Entleerungsrohr); man muß im letzteren Falle das zurückbleibende Pech nach dem völligen Erkalten des Kessels (Blase) durch das Mannloch hinausschaffen.

Die Destillationsblase *B* (Fig. 20) mit dem Mannloch *a b*, dem Übersteigrohr *c d e* und dem unten (rechts)

angebrachten Abflußstutzen *f* ist von Mauerwerk *CDEF* umgeben. Die Feuerung mit Aschenkammer befindet sich bei *H*. Sie ist rückwärts durch eine feste Mauer abgeschlossen. Das Mauerwerk wird vom Abflußstutzen *f* durchbrochen, an dessen Ende ein Hahn *g* angebracht ist. Das Übersteigrohr *cde* führt aus dem Kessel (Blase) in die im Kühlfaß *K* befindliche Vorlage *G*. Letztere läuft in eine Schlangenrohrvorrichtung *hik* aus, und durch das Schlangenrohr fließt das Harzöl in das Auffanggefäß *l* ab.

Aus der Vorlage *G* steigen die flüchtigeren Destillate in das Übersteigrohr *mno* und werden im Kühlgefäß *J* verdichtet, während die nicht verdichteten Gase aus der

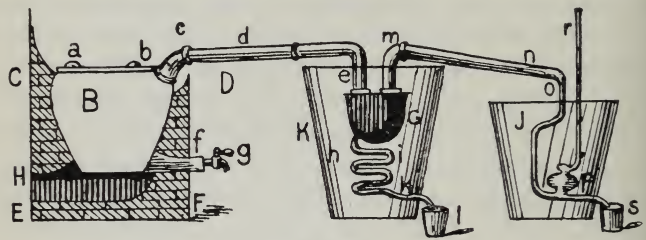


Fig. 20.

Flasche *p* durch das aufsteigende Rohr *r* in die Luft entweichen. Die Destillate fängt man in dem Gefäß *s* auf. Die Kühler *K* und *J* stehen mit einer Wasserleitung in Verbindung.

Bei dem gewöhnlichen Harzdestillationsverfahren füllt man das für jede Destillation erforderliche Kolophonium in den Kessel und bringt es in diesem zum Schmelzen. Wenn dann nach entsprechendem Schmelzen und Destillieren die Operation vollendet ist, muß zunächst das in dem Kessel zurückbleibende Pech entfernt werden. Man kann erst dann eine Füllung mit frischem Material vornehmen, wenn vorher der Kessel genügend gereinigt wurde. Es ist selbstverständlich, daß hierdurch sehr viel an Zeit und auch an Heizmaterial verloren geht.

Bei dem in Fig. 21 abgebildeten Destillationsapparat älterer Konstruktion muß die Destillierblase nach Beendigung der Destillation der Abkühlung überlassen, dann entleert und gereinigt werden; hierauf kann man dieselbe auf's neue mit Harz beschicken. Der Apparat besitzt aber eine Vorrichtung, welche gestattet, die neben den Harzölen entstehenden, nicht kondensierbaren, gasförmigen Destillationsprodukte zur Heizung der Destillationsblase zu verwenden. Der Destillierkessel (Blase)

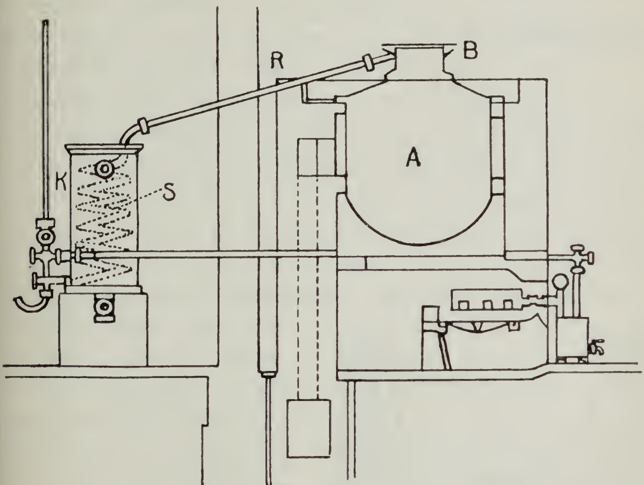


Fig. 21.

hat hier einen flach gewölbten Deckel (Helm), während man in neuerer Zeit dem Helme, der dann Retorte genannt wird, die von Rabaté vorgeschlagene Form gibt. Letztere ist aus Fig. 22 ersichtlich. In dem Apparat (Fig. 21) schließt sich an den Helm zunächst das Abzugsrohr für die Öldämpfe und hieran die in einem Kühlgefäß befindliche Kondensierschlange an. Die Blase (Destillationskessel) ist aus Gußeisen gefertigt und besitzt eine zylindrische Form mit mehr oder weniger kugelförmigem Boden. Auch Rabaté empfiehlt gußeiserne

Kessel, jedoch sollen dieselben in der Regel hemisphärisch (halbkugelig) sein. Versuchsweise wurde auch ein Rezipient in der Tiefe nach verlängerter Form benutzt, um den vom Dampfkessel eingenommenen Raum zu verringern. Der abgebildete Dampfkessel (Fig. 23) ergibt die größte Reibfläche.

Nach Rabaté werden die Kessel gewöhnlich zu zweien für eine und dieselbe Retorte (früher Helm genannt) angelegt; man reinigt einen der Kessel und füllt ihn dann mit Rückstand, während mit dem anderen destilliert wird. Nachdem die aus Eisenblech gefertigte Retorte (Helm) in wenigen Tagen zerfressen und an vielen Stellen undicht wird, ferner die Säuren (von den Ölen herrührend) Eisensalze bilden, die trüb und rostfarbig werden, benutzt man in neuerer Zeit fast ausschließlich die kupferne Retorte. Im Apparat (Fig. 21) ist der Deckel aus Gußeisen, hingegen das Abzugsrohr auch aus Kupfer hergestellt. Die Kühlschlangen fertigte man früher aus Kupfer oder Blei; dann wurde zu ihrer Herstellung häufig Eisen verwendet; in neuerer Zeit zieht man wieder kupferne Kondensierschlangen den aus Eisen gefertigten vor. Wenn die zu kondensierenden Öle wenig säurehaltig sind, so kann man eiserne Destillierblasen und Kondensierschlangen benutzen; es werden deshalb die Rektifizierungsdestillierblasen usw. aus Eisen hergestellt. Die Kühlfässer fertigt man gewöhnlich aus Holz oder Schmiedeeisen an. Die Heizung mit den Destillationsgasen ist

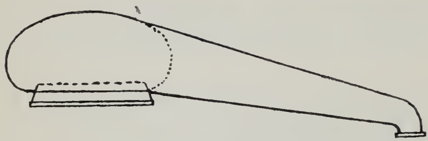


Fig. 22.

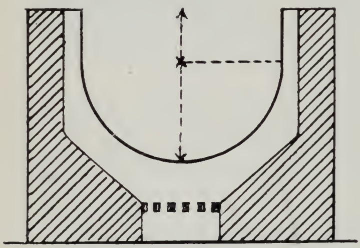


Fig. 23.

sehr vorteilhaft, sowohl mit Rücksicht auf die Ersparnis an Brennmaterial (der Heizwert der Gase entspricht zwischen 50 und 60 % des zur Destillation nötigen Brennmateriales), als auch in Bezug auf den gleichmäßigen Gang der Destillation.

4. Harzdestillationsapparat von Prof. H. Hirzel.

Einen vorzüglichen Harzdestillationsapparat hat Professor Dr. Hirzel in Leipzig-Plagwitz konstruiert. Derselbe (Fig. 24) besteht aus einem Vorschmelzapparat *A*, in welchem das Harz für den nächstfolgenden Tag durch die von der Blasenheizung abgehende Wärme geschmolzen wird, so daß die Blase gleich mit geschmolzenem Harz gefüllt werden kann. *B* ist die Destillierblase aus Gußeisen; dieselbe besitzt einen Reinigungsstutzen zur bequemen Reinigung. Die entweichenden Harzdestillate gelangen durch den Kupferhelm *a* in den mit einer Kühlschlange von Kupferrohr versehenen Kühler *C*. Nachdem sich bei dieser Destillation zeitweise auch brennbare Gase bilden, so leitet man diese bei *b* nach der Blasenheizung ab, wobei die Sicherheitsdose *c* ein Zurückschlagen der Flamme des Feuerherdes nach *b* verhindert. Das gute Resultat der Destillation hängt bekanntlich sehr davon ab, daß die Destillierblase gleichmäßig geheizt wird. Dies erreicht man am sichersten dadurch, daß man die Heizung durch einen Generator *D* bewirkt, wobei sich zugleich der Vorteil ergibt, daß die Blase bei dieser Heizungsart sehr geschont wird.

5. Destillationsanlagen mit gemischter Heizung.

Man hat Destillationsanlagen mit gemischter Heizung, d. h. solche, bei welchen zunächst durch überhitzten Dampf und erst gegen das Ende der Destillation mittels direkten Feuers erhitzt wird, sowie eigentliche Dampf-

destillationsanlagen, bei denen man zur Heizung nur Dampf benutzt, konstruiert.

Bei den Apparaten mit Dampf- und Feuerheizung

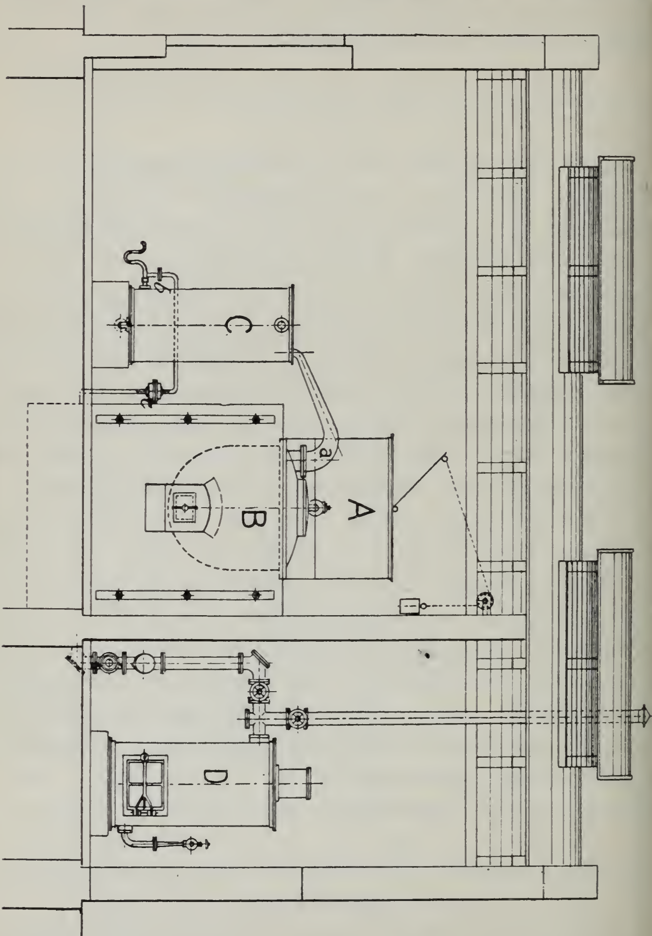


Fig. 24.

steht etwas unterhalb der von Mauerwerk umgebenen zylinderförmigen Destillationsblase und außerdem noch durch eine eigene Mauer von letzterer getrennt ein

Dampfüberhitzer, in welchem der von einer Kesselanlage hergeleitete Dampf stark überhitzt wird. Unter der Destillationsblase befindet sich eine Feuerung.

Im Innern der Destillationsblase breitet sich eine Dampfheizschlange aus, in welche man überhitzten Dampf leitet, der zunächst hauptsächlich zur Heizung dient. Gegen das Ende der Operation wird der Dampf in der Heizschlange abgestellt, und man verstärkt hingegen das unter der Destillationsblase befindliche direkte Feuer. Der Dampf verhütet, daß sich die bei der Destillation entstehenden Produkte an den heißen Wandungen der Destillationsblase zersetzen können. Ferner bewirkt der Dampf auch, daß die Destillate möglichst schnell aus der Blase in den Kondensator gelangen. Letzterer besteht aus einer in einem Kühlgefäße befindlichen Kühlschlange. In den Kühler strömt von einer Leitung her unten stets kaltes Wasser ein, während das erwärmte Wasser oben seitlich abfließt. Die in der Kühlschlange entstehenden Destillate und das Wasser gelangen in eine Vorlage, welche so eingerichtet ist, daß eine Trennung der Destillate vom Wasser stattfinden und letztere beide auch ununterbrochen abfließen können. Zwischen dem Verdichter und der Vorlage ist ein Probierhahn angebracht, mittels dessen man stets Proben der Destillate nehmen kann.

6. Apparate mit Dampfheizung.

Bei den ausschließlich mittels Dampfes geheizten Apparaten befindet sich unterhalb der zylinderförmigen Destillationsblase und durch Mauerwerk von dieser getrennt ein Dampfüberhitzer. Von letzterem wird überhitzter Dampf in die im Innern der Blase sich ausbreitende Heizschlange geleitet. Es sind auch eigene Ventile vorhanden, um mehr oder weniger überhitzten Dampf je nach Bedarf durch die Heizschlange einzuführen. Die Destillationsblase ist von Mauerwerk umgeben, und es ist dafür gesorgt, daß die abziehenden Heizgase be-

hufs besserer Ausnutzung der Wärme die Wandung der Blase umspülen können. Mittels eines vorhandenen Schiebers ist die Möglichkeit geboten, je nach Bedarf mehr oder weniger Heizgas um die Blase zu leiten. An der Destillierblase befinden sich Luft- und Sicherheitsventil, sowie Mannlochverschluß; außerdem ist die Blase mit einem Thermometer ausgestattet.

Durch einen Helm mit Rohrverlängerung werden die Destillate nach dem Kondensator geleitet. Letzterer kann entweder ebenso konstruiert sein wie bei dem oben beschriebenen Apparat mit Feuer- und Dampfheizung, oder er ist für eine fraktionierte Scheidung der Destillate nach ihrer Dichte (spezifisches Gewicht) eingerichtet.

Behufs rascherer Überführung der Destillate und um dieselben zugleich vor Zersetzung besser schützen zu können, wird bei manchen Apparaten in die Destillierblase direkt überhitzter Dampf eingeführt. Letzterer strömt dann durch ein am Boden der Destillierblase angebrachtes, weit eingebogenes und mit vielen kleinen Löchern versehenes Rohr.

7. Dampfüberhitzer; verbesserter Kondensator.

In Fig. 25 ist ein Dampfüberhitzer und in Fig. 26 die Verbindung des Überhitzers mit der Destillierblase dargestellt.

Von einem Dampfkessel wird Dampf, dessen Spannung ca. 3 Atmosphären beträgt, in den Überhitzer geleitet. Die Überhitzungsschlange des letzteren ist aus schmiedeeisernen gezogenen Röhren zusammengesetzt, welche zu je vier, drei und zwei nebeneinander in vier Reihen übereinander liegen. Durch aufgeschraubte, außerhalb des Ofens befindliche Bogenstücke sind die Röhren zu einem Ganzen verbunden.

Bei diesem Dampfüberhitzer (Fig. 25) befinden sich die Verbindungsbogen außerhalb der Feuerung, wodurch Abkühlung veranlaßt wird.

Ein Dampfüberhitzer, der sich in der Praxis bewährt hat, wurde von H. Hirzel[1]) konstruiert. Bei diesem Apparat (Fig. 27) dienen zur Überhitzung des Dampfes Schlangenelemente *A* aus Stahlrohr, von denen

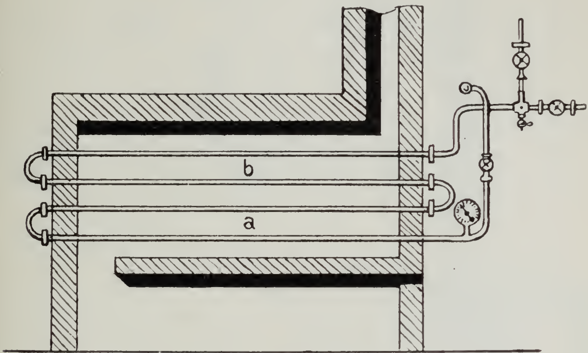


Fig. 25.

je nach der zu erzielenden Leistungsfähigkeit eine beliebig große Anzahl neben- oder übereinander in den Ofen eingebaut werden. Der zu überhitzende Dampf strömt bei *a* in den unteren heißesten Teil der Überhitzungsschlange, entweicht in überhitztem Zustande bei *b* aus dem oberen Ende der Schlange und passiert den Stutzen *B*, in welchem ein eingesetztes Thermometer oder Pyrometer seine Temperatur anzeigt. Die Feuerung ist derart konstruiert, daß keine Stichflamme entstehen kann, und daß der ganze Überhitzungsapparat gleichmäßig von den Heizgasen getroffen wird. Infolgedessen ist der Apparat sehr leistungsfähig und

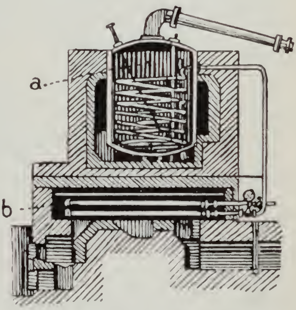


Fig. 26.

[1]) H. Hirzel, Maschinenfabrik in Leipzig-Plagwitz.

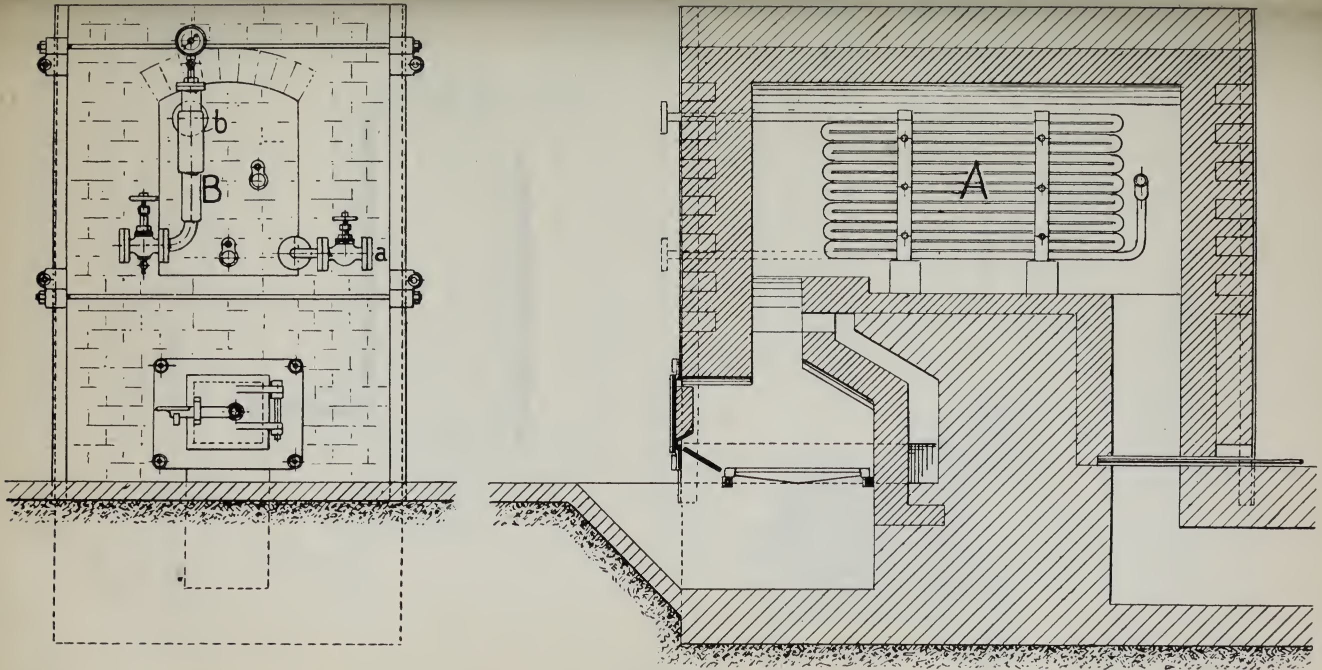


Fig. 27.

dauerhaft. Große Überhitzer werden vorteilhaft mit einem Generator verbunden und durch Generatorgas geheizt.

Man verwendet zweckmäßig einen Apparat, der so konstruiert ist, daß zwei gleich gebaute und gleichgroße Destillierblasen nebst einem Vorwärmer für das Kolophonium vorhanden sind, welche durch den Überhitzer beheizt werden können. Das Rohr, durch welches der überhitzte Dampf aus der Schlange hervortritt, kann sich zweckmäßig in zwei Rohre teilen, von denen jedes für sich durch einen Hahn abschließbar ist. Es läßt sich dann die Erhitzung der beiden Blasen nach Belieben ausführen.

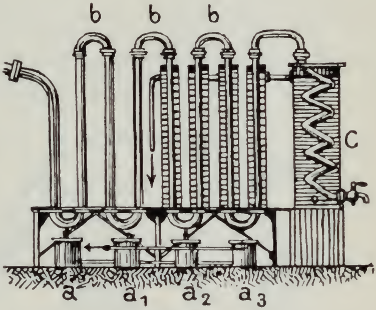


Fig. 28.

Man trifft jetzt häufig die Einrichtung, daß der überhitzte Dampf in ein schlangenförmig gerolltes Rohr strömt, welches nahe über dem Boden der Destillierblase liegt. Nachdem dieses Rohr außerhalb der Blase in einen aus Mauerwerk bestehenden und die Blase umgebenden Raum frei ausmündet, dient es auch dazu, die Blase von außen zu erwärmen.

An die Destillierblasen schließen sich Kondensierschlangen an, welche mit Apparaten in Verbindung stehen, in denen sich die Scheidung der gasförmigen und flüssigen Zersetzungsprodukte vollzieht.

Die Abbildung (Fig. 28) läßt ersehen, in welcher Weise ein Kondensator, der sich zur fraktionierten Scheidung der Destillate nach ihrem spezifischen Gewichte eignet, eingerichtet ist. Die Destillate werden in diesem Kondensator kontinuierlich abgeführt. Es sammeln sich die spezifisch schwersten Destillate in der ersten Vorlage an, dann folgen die weniger dichten.

Man kann die Destillate genau nach ihrem spezifischen Gewichte voneinander trennen, und es ist auch jederzeit eine Prüfung der Destillationsprodukte möglich. Nachdem der Kondensator Luft- und Gegenstromkühlung (Wasserkühlung) besitzt, ist nur wenig Kühlwasser erforderlich. Bei richtiger Konstruktion dieses Verdichtungsapparates entweicht aus der letzten Kühlschlange nur Wasser und Dampf.

8. Vakuumapparat.

Einen Apparat zur Destillation des Harzes im luftleeren Raume haben, wie bereits früher erwähnt wurde, Krämer und Flammer konstruiert. Die Einrichtung des sogenannten Vakuumapparates von Krämer und Flammer ist aus der Abbildung (Fig. 29) ersichtlich. Der Destillier-

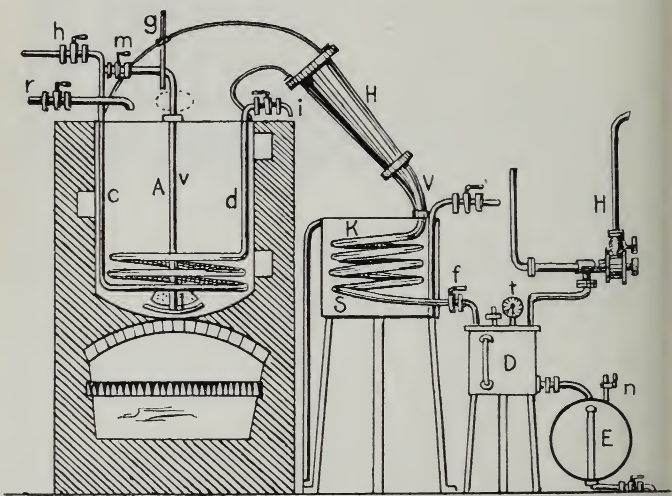


Fig. 29.

kessel *A* ist in einem Ofen eingemauert und durch direktes Feuer heizbar. Die Wirkung des letzteren wird durch Dampf, welcher in der Schlange *c d* zirkuliert, unterstützt. Durch den Helm *H* und den an diesen

angebrachten Vorstoß *V* gelangen die Destillate in die im Kühlständer *K* befindliche Kondensierschlange *S* und fließen aus dieser in die luftdicht verschlossenen Auffanggefäße *D* und *E*. An dem Gefäße *D* ist ein Dampfstrahlejektor *H* angebracht, durch welchen die Dämpfe aus der Destillierblase ununterbrochen angesaugt werden. Durch das Rohr *r* füllt man den Destillierkessel bis zu 5/6 mit dem Kolophonium, welches destilliert werden soll. Dann erhitzt man durch direktes Feuer und indirekten Dampf, welch' letzterer bei *i* in die Dampfschlange eingelassen wird, bis auf ca. 175—180° C. Das Kolophonium beginnt sich bei dieser Temperatur zu zersetzen, und es wird dann der Hahn *h* langsam und mit Vorsicht auf den Hahn *m* geschlossen, so daß der in der Schlange *cd* überhitzte Dampf durch ein Rohr *v* bei *p* (unten) direkt in die Rückstände einströmen kann. Der Destillierkessel faßt bis zu 5000 kg Kolophonium. Nach Krämer und Flammer kann man mittels des Apparates ein Harzöl herstellen, welches hinsichtlich seiner Qualität das in anderen Apparaten erzeugte Produkt übertrifft. Bei diesem Apparat findet die Destillation angeblich im luftleeren Raume statt; letzterer soll in der Destillierblase dadurch entstehen, daß der Verdichtungsapparat für die sich aus dem Harze entwickelnden Dämpfe mit einem Dampfstrahlgebläse in Verbindung steht, das die sich bildenden Dämpfe ununterbrochen aufsaugt. Wenn die Destillation des Harzes einige Zeit angedauert hat, so wird ohnedies in der Destillierblase keine Luft mehr vorhanden sein, weil dann der Raum über dem sich zersetzenden Harze mit Harzöl-Dämpfen und -Gasen ganz erfüllt ist. Es wird aber die Verwendung des Dampfstrahlgebläses immer vorteilhaft sein, wenn man mit direktem Feuer arbeitet, indem es mittels des letzteren nicht möglich ist, die zur trockenen Destillation des Harzes erforderliche Temperatur innerhalb der gebotenen Grenzen zu erhalten. Aus den Ergebnissen

verschiedener Versuche dürfte hier zu erwähnen sein, daß bei Ausführung der Destillation unter Benutzung von überhitztem Dampf ein Absaugen der sich in der Destillierblase bildenden Dämpfe nicht nötig ist.

9. Sicherheitsapparat.

Um die in den Harzdestillationen entstehenden, seither nutzlos entweichenden Heizgase verwerten, sowie schädliche Gase ohne Gefahr verbrennen zu können, wurde eine einfache und dabei doch sichere Vorrichtung konstruiert. Letztere ist der sogenannte Sicherheits-

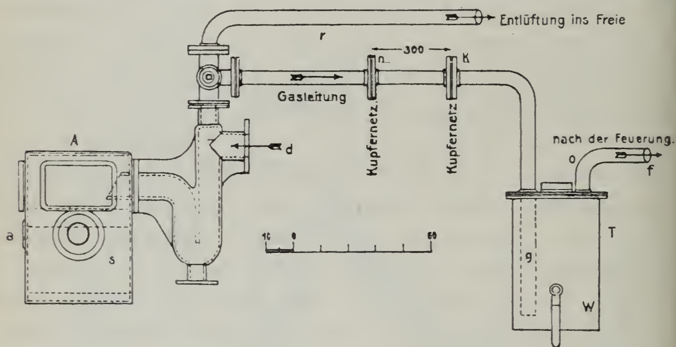


Fig. 30.

apparat. Durch Einstellung dieses Apparates ist es möglich geworden, die Verbrennung der erwähnten Gase im Feuerraume der Retorten, bei Destilliergefäßen und Dampfkesseln ausführen zu können.

Am zweckmäßigsten werden die Harzgase in der Feuerung der Destillierblase verbrannt, wobei man einen sehr bedeutenden Heizeffekt erzielt. Um ein Zurückschlagen der Flamme in den Destillierapparat zu verhüten, wurde in neuester Zeit[1]) ein Sicherheitsapparat (Fig. 30) konstruiert, welcher sich bewährt hat. Links

[1]) Bericht über die Verwaltung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie im Jahre 1905.

auf der Abbildung befindet sich ein Ölsammelkasten *A*, rechts ein Explosionstopf *T*; beide sind durch eine Rohrleitung miteinander verbunden. Das von dem Kühler kommende Destillat tritt zunächst bei *d* in einen Siphon (Wasserverschluß) ein, und in diesem scheiden sich die nicht verdichtbaren Gase von dem Harzöl, welches alsdann in den Sammelkasten läuft und durch den Stutzen *s* abgeführt wird. Die bei der Destillation entstehenden Wasserdämpfe setzen sich im Siphon ab, so daß immer für Wasserverschluß gesorgt ist. Bei *a* befindet sich ein unter der Scheidewand liegender Auslaufstutzen für die überflüssige Wassermenge. Der aus Gußeisen gefertigte Sammelkasten ist mit zwei Schaufenstern aus doppelt geglühtem Glase versehen, von denen man das eine mittels Scharnieres und Verschlußschraube leicht öffnen kann. Diese Gläser dienen zur Beobachtung des Ablaufes. Auf dem Kopfstück des Siphons sitzt ein Dreiweghahn, mittels dessen die nicht verdichtbaren Gase entweder durch das Rohr *r* in die freie Luft oder durch Umschaltung des Hahnes durch den Explosionstopf hindurch in die Feuerung geführt werden können. Zwischen Siphon und Explosionstopf ist in die Gasleitung ein 30 cm langes Rohrstück eingeschaltet, welches an beiden Flanschenenden mit engmaschigen Kupfernetzen *n* und *k* versehen ist. Dieses Rohrstück muß so oft als möglich herausgenommen werden, damit man die Kupfernetze nachsehen und mittels Benzols reinigen kann. Der auf der Abbildung rechts stehende Explosionstopf *T* ist auch aus Gußeisen gefertigt; die Gase treten durch das Rohr *g* unter Wasser ein und durch das Rohr *f* nach der Feuerung aus; bei *w* befindet sich dann noch ein Wasserverschluß (Schwanenhals). Auf dem Deckel des Topfes ist die Sicherheitsklappe *o* angebracht, welche bei etwaigem Rückschlagen der entzündeten Gase auffliegt, wobei gleichzeitig das unten im Topfe befindliche Wasser durch den Wasserverschluß *w* heraus-

geschleudert wird. Die Kupfernetze *n* und *k* verhindern dann ein weiteres Rückschlagen der Flamme.

Bei Destillationsbeginn muß man zuerst die Luft- und Wasserdämpfe aus dem ganzen Apparat heraustreiben, da dieselben das Feuer auslöschen würden. Es muß deshalb der Dreiweghahn am Anfange der Destillation auf die Freiluftleitung eingestellt und erst beim Auftreten der Harzgase nach der Feuerung umgestellt werden.

Bedingung ist, daß die Gase niemals in den Feuerherd gelangen dürfen, ehe sich daselbst Feuer befindet; andernfalls würde man den Feuerherd und die Kanäle mit einem explosiven Luftgasgemisch füllen.

10. Vorteile der Dampfdestillation.

Die Vorteile der Destillation mit Dampf sind:

1. Beschleunigung der Destillation; besonders bei Anwendung von überhitztem Dampf, den man direkt in die Blase einleitet, werden die Destillate rascher aus der Blase nach dem Kühler übergeführt;

2. Sicherheit gegen Zersetzung der Destillationsprodukte und der Rückstände, weil man stets diejenige Temperatur auf das Harz einwirken lassen kann, welche sich am geeignetsten für die Destillation erwiesen hat; überhitzte, die Destillate leicht zersetzende Blasenwandungen können vermieden werden;

3. Vermeidung von Feuers- und Explosionsgefahr;

4. Schonung der Destillierblasen; auf letztere wirkt der Dampf nicht nachteilig ein, und sie sind sehr lange Zeit haltbar, da sich auch zu hohe Temperaturen vermeiden lassen;

5. bessere Überwachung des Ganges der Destillation und Erzielung hellerer Destillationsprodukte, da kein Anbrennen der Kesselwandungen erfolgen kann;

6. Billigkeit des Betriebes.

11. Sogenannte kontinuierliche Destillation.

Obwohl ein wirklich kontinuierlicher Betrieb für die Destillation von rohem Harz nicht möglich ist, so wird doch von kontinuierlicher Destillation gesprochen. Der in Fig. 24 abgebildete Apparat von H. Hirzel, welcher als ein Apparat für kontinuierliche Destillation bezeichnet wird, ist derart eingerichtet, daß man in einem Vorschmelzapparat (*A* Fig. 24) eine Charge Harz für die nächstfolgende Destillation schmelzen kann. Der Vorschmelzapparat ist aber nicht dazu bestimmt, das geschmolzene Harz während der Destillation nachfließen zu lassen; in letzterem Falle würde eine ungünstige Anhäufung von Pech entstehen.

B. Raffinieren der Harzöle.

Nachdem die verschiedenen Harzölsorten, welche man bei der trockenen Destillation des Kolophoniums gewinnt, nicht jene Reinheit zeigen, wie sie für bestimmte Zwecke erforderlich ist, müssen dieselben noch gereinigt oder raffiniert werden.

Man unterscheidet verschiedene Reinigungsmethoden; letztere bestehen hauptsächlich im Behandeln der Harzöle mit solchen Chemikalien, durch welche die fremden, den Ölen hartnäckig anhaftenden Verbindungen entweder gebunden oder zerstört werden können.

Zur Reinigung verwendet man Säuren, Ätznatron, Ätzkalk. Konzentrierte Schwefelsäure dient z. B. zum Reinigen schwerer Harzöle. Ferner werden auch oxydierende Verbindungen, wie Salpetersäure, Bleihyperoxyd usw., benutzt. Nach der chemischen Behandlung läßt man die Harzöle klären. Die Harzöle werden mitunter auch einem Bleichverfahren durch Behandlung mit bestimmten Chemikalien unterzogen; ferner treibt man Luft durch dieselben, und man sucht sie auch geruchlos zu machen.

Zum Raffinieren werden zwar die gewöhnlichen Destillationsanlagen verwendet, jedoch sind letztere mit Kondensatoren ausgestattet, welche es ermöglichen, die verschiedenen beim Destillieren auftretenden Produkte voneinander in einem Destillierprozesse zu trennen.

Ein zu diesem Zwecke geeigneter Kondensator wurde schon früher (Fig. 28) beschrieben.

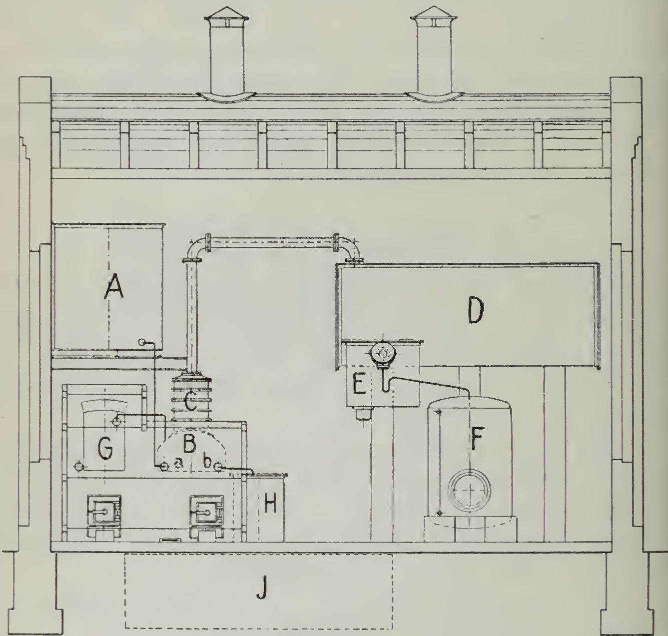


Fig. 31.

1. Apparat zur kontinuierlichen Destillation von Harzöl von H. Hirzel.

H. Hirzel in Leipzig-Plagwitz[1]) hat einen Apparat zur kontinuierlichen Destillation von Harzöl konstruiert, der in Fig. 31 dargestellt ist.

---

[1]) D.R.P. Nr. 172224.

Man läßt das zu destillierende oder zu rektifizierende Harzöl aus dem Behälter *A*, in welchem es mittels einer Dampfschlange vorgewärmt werden kann, bei *a* in gleichmäßig regulierbarem, mehrfach geteiltem Strahle in die auf die entsprechende Destilliertemperatur direkt oder durch Dampf geheizte Destillierblase *B* einfließen. Diese Blase ist kofferförmig; ihr Boden ist in der Längsrichtung mit einer nicht ganz bis an die hintere Wand reichenden, niedrigen Scheidewand versehen und mit Dampfrohren gleichmäßig belegt, aus denen man durch angebrachte feine Öffnungen überhitzten Dampf ausströmen lassen kann. Bei *b* befindet sich die Abflußeinrichtung für den nicht abdestillierten Teil (den Rückstand) des Öles. Der Zufluß *a* und der Abfluß *b* befinden sich in gleicher, nur etwa 80 mm betragender Höhe über dem Blasenboden, wodurch ein niedriges konstantes Flüssigkeitsniveau in der Blase bedingt wird. Da bei *a* kontinuierlich Öl zufließt, so bewegt sich die Flüssigkeit von *a* nach dem hinteren Teile der Blase, fließt daselbst um den Rand der Scheidewand und gelangt in die zweite Blasenhälfte und in dieser bis zur Abflußstelle *b*. Auf diesem Wege verflüchtigen sich aus dem Öle alle diejenigen Bestandteile desselben, die bei der bestehenden Temperatur und unter Mitwirkung des durchströmenden überhitzten Dampfes destillierbar sind, so daß bei *b* nur der Rückstand abfließt. Die aus der Blase abdestillierenden Harzöldämpfe passieren den dephlegmierend wirkenden Blasendom *C*, gelangen von diesem nebst den Wasserdämpfen in den Kühler *D*, aus diesem, zu Harzöl und Wasser kondensiert, in den Scheidekasten *E*, in welchem das Wasser selbsttätig vom Öle getrennt und seitlich fortgeleitet wird, während das Öl in einen beliebigen Sammelbehälter *F* abfließt.

G ist der Dampfüberhitzungsapparat. *H* ist ein Tauchtopf für den abgehenden Rückstand und *J* ein Rückstandsbehälter.

2. Verschiedene Reinigungsmethoden.

Von den verschiedenen Reinigungsverfahren ohne Destillation soll hier zunächst eines angeführt werden, bei welchem man das Harzöl mit Schwefelsäure von 66 ⁰ Bé behandelt.

Zu dem auf 40—50 ⁰ C erwärmten Harzöl werden 5 % Schwefelsäure (66 ⁰ Bé) langsam in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren gegossen, und man setzt das Umrühren nach vollzogener Mischung noch 1/2 bis 1 Stunde lang fort. Das Gemenge bleibt alsdann 6 bis 12 Stunden in gelinder Wärme stehen, bis sich die durch die Schwefelsäure verkohlten Teile als schwarzer, teerartiger Satz am Boden abgesetzt haben. Von letzterem zieht oder schöpft man das Öl ab und bringt es in einen Bottich, der am Boden mit einem Hahne versehen ist. Das Öl wird in dem Bottich mit 22 % heißem Wasser ca. 1/2 Stunde lang ausgewaschen; dann läßt man es längere Zeit ruhig stehen und absetzen. Wenn sich das saure Wasser am Boden des Gefäßes entsprechend abgeschieden hat, läßt man es ablaufen. Das Öl wird aber noch zweimal in ähnlicher Weise mittels heißen Wassers gewaschen. Nach ruhigem Stehen und Ablassen des Waschwassers mischt man das Harzöl mit 2 % Zinkweiß (Zinkoxyd) in der Weise, daß letzteres zunächst mit der fünffachen Menge Harzöl verrührt und diese Mischung dann erst mit dem ganzen Ölquantum gemengt wird. Die Mischung rührt man noch mehrere Stunden tüchtig um und läßt sie hierauf längere Zeit ruhig stehen; schließlich wird filtriert.

Auch nach dem Reinigungsverfahren von Hoffmann wird das Harzöl mit Schwefelsäure behandelt. Hoffmann verwendet rauchende Schwefelsäure, um eine vollständige Zerstörung der Fremdkörper zu bewirken. Das zu reinigende Harzöl wird zuerst bis zur Dünnflüssigkeit erwärmt, dann nach dem Kaltwerden mit rauchender

Schwefelsäure (1,5 kg auf 100 kg Öl) versetzt. Nach 12 Stunden zieht man das Öl mittels eines Hebers vom Bodensatze ab und wäscht es mit heißem Wasser so lange, bis es nicht mehr sauer reagiert. Das ziemlich dunkelgelb gefärbte Öl wird hierauf einem Oxydations- und Bleichprozesse unterworfen, indem man es nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, sodann mit Mennige und verdünnter Salzsäure behandelt. Nachdem man das Öl vom Bodensatze abgezogen hat, wird es gewaschen und in Flaschen von weißem Glase während einer Woche dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Methode von Hoffmann ist wegen der Anwendung einer bedeutenden Menge von Chemikalien sehr kostspielig.

Von anderen Reinigungsmethoden dürfte zunächst die von Fr. Boleg aufgefundene hervorzuheben sein.

Man benutzt die zum Raffinieren tauglichen Destillate, nämlich das weingelbe Harzöl oder Blondöl, welches in einer Menge von 50—55 % übergeht, und das im weiteren Verlaufe der Destillation übergehende, etwa 15—20 % ausmachende blaue Harzöl oder Blauöl, entweder in rohem Zustande oder nach vorangegangener Destillation, welche behufs Vermeidung weitgehender Zersetzungen am geeignetsten im Vakuum ausgeführt wird.

Nach dem Verfahren von Fr. Boleg bedient man sich zum Raffinieren, welches sofort nach der Destillation vorgenommen werden soll, eines ca. 3 m langen, 1,5 m hohen und ebenso breiten Waschbassins und eines in den gleichen Dimensionen gehaltenen Bleich- bzw. Oxydationsapparates. In den ca. 5500 kg Blondöl und ebensoviel Blauöl fassenden Apparaten kann man die Destillate von zwei bis fünf Rohharzoperationen behandeln. Es werden z. B. 5000 kg Blondöl in das Waschbassin geleitet, daselbst vom Sauerwasser, welches sich ziemlich gut abscheidet, getrennt und dann behufs völliger Beseitigung dieses Wassers unter Zugabe von

ungefähr ein Viertel Gewichtsteil heißen Wassers mit direktem Dampf während einiger Minuten aufgekocht. Bei ruhigem Stehen trennt sich das Öl vom Wasser schon nach 1 Stunde, und man kann letzteres ablassen. Mittels direkten Dampfes wird das ausgewaschene Harzöl aufgekocht und hierauf, wenn es sich in gleichmäßiger Wallung befindet, mit 4—5,5 % Natronlauge von 36 bis 40 ° Bé behandelt. Man läßt letztere aus einem graduierten Laugenbehälter mittels einer Ablaufvorrichtung möglichst fein und dünn durch eine mit feinen Löchern versehene Brause einlaufen und setzt das Kochen so lange fort, bis sich an den bei den Probierhähnchen entnommenen Proben erkennen läßt, ob das Öl genügend ausgewaschen wurde. In letzterem Falle muß es frei von Harz und Säure sein; dies kann man dadurch erkennen, daß sich das Öl mit zunehmender Schnelligkeit von der schließlich ganz schwarzbraun gefärbten Lauge trennt und dann klärt. Es wird dann der Dampf sofort abgestellt, da weiteres Kochen eine teilweise Lösung der durch die Laugenwaschung gebildeten Harzseife im Öle und hierdurch dessen dunkle Färbung und Trübung verursachen würde.

Unmittelbar nach Abstellen des Dampfes zieht man die Dampfschlange an den drei zu diesem Zwecke je mit einer Stopfbüchsenvorrichtung versehenen Dampfzuleitungsröhren hoch, so daß sie über dem Öle hängt; es wird alsdann schnell noch einmal mit Dampf ausgeblasen und hierdurch gereinigt.

Nachdem durch die in der Dampfschlange oder in den Rührvorrichtungen immer haften bleibende Harzseife die Öle bei dem nachher erfolgenden Waschen mit Wasser stets etwas verunreinigt, dunkler gefärbt und getrübt wurden, so mußte Abhilfe getroffen werden; es gelang durch die oben erwähnte Entfernung der Dampfschlange, aus dem Öle nach der vorgenommenen Laugenwaschung und dem Reinigen durch Ausblasen den Übelstand zu

beseitigen. Man erzielt infolgedessen reinere, hellere und stets klare raffinierte Harzöle.

Nach gründlicher Durchwaschung (siehe oben) überläßt man die Mischung der Ruhe und leitet die abgesetzte Lauge in ein besonderes Gefäß. Wenn bei der Ablaßvorrichtung reines Öl auszufließen beginnt, wird die Dampfschlange wieder herabgelassen, mit der Dampfleitung verbunden und allmählich Dampf in das Öl eingelassen. Zu gleicher Zeit läßt man ungefähr dem dritten Teile der Ölmenge heißes Wasser von 50—60 ° C zufließen.

Es ist dafür Sorge zu tragen, daß nicht zu stark (höchstens bis auf 105 ° C) und auch nicht zu lange erhitzt wird. Wenn bei entnommenen Proben das Waschwasser sich leicht von dem sich rasch klärenden Öle trennt, so wird das Kochen unterbrochen. Hat sich das Öl schnell geklärt, und ist das Wasser nicht allzu schmutzig, so kann man das Öl sogleich in das Bleichbassin ablassen. Letzteres, auch Oxydationsbassin genannt, stellt einen mit Haube und Ableitungsrohr für die Dämpfe versehenen Kessel dar, welcher durch einen Doppelboden oder in die Kesselwandung eingebettete Heizrohre auf eine Temperatur von ca. 60 ° C zu erhitzen ist. Am geneigten Boden, an dessen seitlich tiefster Stelle sich ein Ablaufstutzen für den Kesselinhalt befindet, liegt ein mit sehr feinen Öffnungen versehenes Rohr in drei bis vier Windungen, durch das man mittels eines Gebläses oder Ventilators Luft durch den Kesselinhalt treibt. Die Ölschichte im Kessel darf höchstens 80 cm betragen (80 cm hoch sein), da sonst der durch dieselbe ausgeübte Druck von der eingeblasenen Luft nicht überwunden werden könnte. Man behandelt in dem Apparat das Öl während 2—3 Stunden bei 60—80 ° C mit atmosphärischer Luft, wobei die sich entwickelnden Dämpfe von dem Ableitungsrohre durch Luftsaugung abgeführt und in einer Kühlanlage verdichtet werden. Nach 3 Stunden wird

die Temperatur des Kesselinhaltes auf 115^{0} C erhöht, und man behält dieselbe ungefähr $^{1}/_{2}$ Stunde bei, wodurch das Opalisieren (der violette oder blaue Schimmer) des Öles sich verliert. Die hierbei abziehenden Dämpfe besitzen einen eigentümlichen Geruch, der an Kampfer und Pfefferminze erinnert.

Um schönes, helles und nicht mehr den gewöhnlichen Geruch zeigendes Harzöl zu erzielen, muß das Produkt beim Ablassen und in dem Kühlgefäße bis zu einer Temperatur von 30^{0} C herab mit der Absauge- bzw. Kondensiervorrichtung in Verbindung bleiben.

Von Fr. Boleg wird empfohlen, beim Bleichprozesse 10—15 % Salzwasser zu verwenden, wobei man das verdampfende Wasser in gewissen Zeitabständen ersetzt; infolge dieses Zusatzes verhindert man die neuerliche Entstehung von Oxyd- und Brandharzen, welch' letztere von dem Salzwasser aufgenommen werden. Das Salzwasser färbt sich hierbei deutlich braun.

Die erzeugten Harzöle sind vollkommen harz- und säurefrei und reagieren nicht auf Natronlauge.

Bei der Verarbeitung von rektifiziertem (doppelt destilliertem) Blondöl wird auch das oben beschriebene Verfahren in Anwendung gebracht. Man verwendet aber bei der Waschung des Öles nur 3—3,5 (statt 4—5,5) % Natronlauge. Es wird bei rektifiziertem Blondöl das Bleichen ebenfalls unter beständigem Absaugen der sich entwickelnden Dämpfe und unter gleichzeitigem Zusatz von Salzwasser ausgeführt. Die Temperatur des Öles darf aber hier am Schlusse des Bleichprozesses nicht mehr als 105^{0} C betragen.

Blaues Harzöl (Blauöl) wird bei der Waschung nur mit 3—4 % Natronlauge behandelt; ferner muß man das rohe Blauöl stets unmittelbar nach der Destillation verarbeiten, wenigstens aber waschen.

Nur im letzteren Falle wird beim Raffinieren ein durchsichtiges und nicht zu rotes Produkt erzielt.

Bei dem Reinigungsverfahren von Herrburger ver-
vendet man zum Reinigen den sogenannten Mittellauf;
etzterer besteht aus den mittleren drei Fünfteln der
)estillate, welche unmittelbar nach der Erzeugung be-
ıufs Reinigens in einen Holzbottich, der mit einem
Rührwerke versehen ist, und auf dessen Boden sich
ine Dampfschlange befindet, gebracht werden. Zunächst
etzt man das Rührwerk in Gang, und dann läßt man
lurch die Dampfschlange Dampf strömen, wobei das Öl
ɪis auf 43° C erwärmt wird. Bei dieser Temperatur
ıuß man Salpetersäure (5 % vom Ölgewichte) vom spezi-
ischen Gewichte 1,2 in einem dünnen Strahle unter be-
tändigem Rühren zufließen lassen. Nach inniger Ver-
nischung des Öles mit der Säure bleibt das Gemenge
ɪei einer Temperatur von ca. 40° C 5—6 Stunden ruhig
tehen; während dieser Zeit findet die Oxydation der
em Öle beigemengten Fremdkörper statt, und letztere
cheiden sich am Boden des Bottichs als teerartige
Masse ab. Durch einen über dem Boden des Bottichs
ngebrachten Hahn läßt man den teerartigen Bodensatz
o lange abfließen, bis reines Öl auszufließen beginnt.
Nachdem dies erfolgt ist, wird dem Öle ca. 1/5 seiner
Menge heißes Wasser zugesetzt, umgerührt und zu-
gewartet, bis sich das Öl wieder vom Wasser gesondert
ıat; letzteres läßt man abfließen, und es wird die
Waschung mit einer stets neuen Wassermenge so lange
ortgesetzt, bis es nicht mehr gelb gefärbt ist. Nach
ängerer Ruhezeit unterzieht man das vollständig vom
Wasser geschiedene und mit 2 % einer Ätznatronlauge
von 25° Bé versetzte Öl einer Rektifikation, welche
us einer gewöhnlichen Destillierblase vorgenommen
vird. Die Destillation führt man langsam durch; ferner
st dafür Sorge zu tragen, daß stets eine ausgiebige
Kühlung stattfindet. Das beim Destillieren zuerst über-
gehende Öl riecht stark und ist dunkelgelb gefärbt; man
ängt es für sich auf und verarbeitet es bei der nächsten

Operation. Nach einiger Zeit erhält man ein vollkommen wasserhelles Destillat; erst gegen Ende der Destillation geht wieder eine gewisse Menge gelbes Öl über. Um den schwachen Geruch des wasserhellen Öles, welches keine Spur von Fluoreszenz zeigt, ganz zu beseitigen, wird dasselbe in offenen Gefäßen während einiger Tage der Luft ausgesetzt.

Bei dem Herrburger'schen Reinigungsverfahren findet infolge des starken Oxydationsvermögens der Salpetersäure eine Umwandlung der dem rohen Harzöle beigemengten phenolartigen Verbindungen in Nitroverbindungen statt; letztere sind besonders in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und lassen sich durch Waschung entfernen. Auch auf andere den Harzölen beigemengte Fremdkörper wirkt die Salpetersäure oxydierend ein, und es werden diese Substanzen derart verändert, daß sie sich in Form von teerartigen Produkten abscheiden.

Bei der von Krämer und Flammer angegebenen Reinigungsmethode der Harzöle wird das in einem mit Dampfheizschlange versehenen Bottich durch Dampf (von 3 Atmosphären) bis zu seinem Siedepunkte erhitzte Öl zunächst mit 6 % konzentrierter Natronlauge (36 ° Bé) behandelt und gekocht. Es findet hierdurch eine Verseifung der freien Harzsäuren des rohen Öles statt. Nach beendeter Verseifung läßt man nach Abstellung des Dampfes die Mischung ruhig stehen, damit sich das nach und nach klar werdende Öl von der Harzseifenlösung abscheiden kann; letztere wird abgelassen. Zum Öle gießt man Wasser (1/4 der Ölmenge) und kocht es mit diesem so lange, bis eine Probe des Öles rasch klar wird. Das nach längerem Stehen sich am Boden abscheidende Wasser vereinigt man mit der früher abgelassenen Harzseifenlösung behufs weiterer Verarbeitung.

Das Öl wird hierauf in den sogenannten Bleichbottich gebracht, welcher einen doppelten Boden hat und mit einer Dampfschlange versehen ist. Man erhitzt

das Öl so schnell als möglich auf 60—80° C und läßt mittels eines Dampfgebläses ununterbrochen einen in viele Strahlen zerteilten Luftstrom durch das Öl streichen; diese Behandlung muß durch 3 Stunden fortgesetzt werden. Nach Verlauf dieser Zeit erhöht man die Temperatur der Flüssigkeit auf 100° C und verstärkt die Wirkung des Gebläses. Infolge der hierdurch eingeleiteten kräftigen Oxydation steigert sich die Temperatur des Öles von selbst auf 110—115° C, und zeigt das Eintreten dieser Temperatur die Beendigung des Verfahrens an. Bei letzterem üben die großen Sauerstoffmengen, mit denen man das Öl bei höherer Temperatur in Berührung bringt, auf dieses eine ähnliche verändernde und oxydierende Wirkung aus wie die Salpetersäure (Methode von Herrburger). Eine Anzahl der Fremdkörper scheiden sich in Form teerartiger Massen ab. Es wird schließlich ein absolut säurefreies Öl erzielt, das nur sehr schwach riecht und keine Fluoreszenz zeigt.

C. Eigenschaften der Harzöle.

Die Harzöle zeigen je nach dem Grade ihrer Raffinierung ziemlich wechselnde Eigenschaften.

Sie sind dünnflüssig bis sirupdick und verschieden, meist gelb bis orangegelb, mitunter aber auch ziemlich rein rot gefärbt.

Im ungereinigten (rohen) Zustande erscheinen die Harzöle gewöhnlich trübe infolge noch beigemengter fremder Destillate.

Die Harzöle riechen deutlich harzartig, jedoch meist nicht angenehm; der Geruch eines richtig dargestellten Harzöles soll jedoch ein angenehmer sein. Bei auffallendem Lichte zeigen sie einen bläulichen Schimmer. Wenn man Harzöl in ein Glas gießt und unter schiefem Winkel über die Öloberfläche hinschaut, so bemerkt man fast immer eine sehr schwache blaue Fluoreszenz.

Das spezifische Gewicht der Harzöle ist ein verschiedenes; es schwankt bei 15 ⁰ C zwischen 0,945 bis 1,010. Nach Ch. H. Spayd liegt das mittlere spezifische Gewicht der Harzöle zwischen 0,975 und 0,995 (gewöhnlich wird angegeben 0,982—0,988). Die Dichte der gereinigten Harzöle soll sich aber nur innerhalb der Grenzen 0,960 und 0,990 bewegen.

Die Beschaffenheit der Harzöle hängt, wie schon oben erwähnt wurde, von der Art der Leitung der Destillation ab. Man kann sowohl dünnflüssige (Brandöle) und dickflüssige als auch fast nur dickflüssige Produkte erzielen. Letztere werden im allgemeinen als Harzstocköle (Dicköle, Starköle, Bindeöle, Stocköle) bezeichnet. Das Dicköl besitzt die hellste Färbung; es ist gewöhnlich blank und scheinfrei.

Bei raffinierten Harzölen darf der Siedepunkt nicht weit von 200 ⁰ liegen.

Die im Handel vorkommenden Harzöle reagieren gewöhnlich ziemlich stark sauer; hingegen zeigen sehr gut gereinigte Harzöle keine Spur einer sauren Reaktion. Letztere bleiben an der Luft unverändert und verharzen nicht, während die Öle des Handels eine große Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff besitzen. In dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, verändern solche Öle ihre Konsistenz ungemein stark und können so dickflüssig werden, daß sie kaum mehr fließen. Besonders bemerkenswert ist, daß die Konsistenz der Harzöle infolge starker Abkühlung nur sehr wenig verändert wird.

Von den bei der trockenen Destillation des Kolophoniums erhaltenen Destillationsanteilen (Fraktionen) ist das nach der Harzessenz oder dem Pinolin zunächst übergehende Öl trübe; es wird „Kochöl“ genannt und stellt ein Gemenge von Pinolin mit leichten Pechölen dar. Die nachfolgende Fraktion nennt man Mittelöl oder Pechöl. Dieses Produkt ist gewöhnlich klar und auch ziemlich hellfarbig. Wenn dem Mittelöle Holzgeist und

Wasser völlig entzogen wird, so erhält man je nach der technischen Einrichtung der Destillierblasen mildriechende oder geruch- und scheinlose Öle. Erstere sind rubinfarbig, letztere wasserhell oder reingelb.

Nach dem Pechöle, welches beim Destillieren so lange aufgefangen wird, bis sich ein deutlicher blauer Schimmer dieses Öles bemerkbar macht, geht als weiteres Destillat das sogenannte Blauöl über. Letzteres ist etwas flüssiger als das vorhergehende und besitzt einen weniger angenehmen Geruch. Wenn bei dem überdestillierenden Produkte (Blauöl), dessen ziemlich gelbe Farbe sich zu verändern anfängt und einen Stich in's Rote zeigt, welcher sich immer mehr bemerkbar macht, so wird dieser zuletzt erhaltene Destillationsanteil als Rotöl (Grünöl, Brandöl) bezeichnet. Letzteres Öl erzielt man durch Destillation des letzten flüssigen Anteiles des Kolophoniums, und es verbleibt in diesem Falle Koks als Rückstand. Man unterscheidet auch, wie schon früher erwähnt wurde, helles Harzöl (Blondöl), d. i. die nach dem Pinolin übergehende Fraktion, blaues Harzöl (wie oben), grünes Harzöl (Grünöl).

Die Harzöle sind in Wasser nicht löslich, dagegen lösen sie sich in hochprozentigem (96 prozentigem) Alkohol größtenteils auf.

Behandelt man z. B. gereinigtes Harzöl mit dem doppelten Volumen an starkem Alkohol, so lösen sich gewöhnlich 50—70 % des Öles auf.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften gleichen die Harzöle den in der Natur vorkommenden ätherischen Ölen. Sie sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen Körpern und Harzsäuren. Die Kohlenwasserstoffe gehören in die Reihe der sogenannten Terpene; die kleinen Mengen der anderen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen soll man zur Gruppe der Aldehydverbindungen rechnen können.

Nach neueren von Rénard und Berthelot ausgeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Harzöles soll dasselbe (harzsäurefrei) nur aus einem Gemenge von drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen. Die unter 346° siedenden Anteile des Harzöles bestehen aus zwei Kohlenwasserstoffen, dem Diterebentylen mit der Formel $C_{20}H_{28}$ und dem Didecen mit der Formel $C_{20}H_{36}$. Der dritte Kohlenwasserstoff, welcher die Hauptmenge des Harzöles ausmachen soll, wurde Diterebentyl genannt. Letzteres ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht 0,9088. Sie siedet zwischen 343 und 346° C und besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}$. Im allgemeinen soll nach Rénard das Harzöl aus 80 % Diterebentyl ($C_{20}H_{30}$), 10 % Diterebentylen ($C_{20}H_{28}$) und 10 % Didecen ($C_{20}H_{36}$) bestehen.

Der Gehalt an Harzsäuren kann 1 bis ca. 40 % betragen; Dicköl ist das an Harzsäuren reichste Öl. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken verschieden auf die Harzöle (ähnlich wie auf das Harz) ein. Wie schon oben erwähnt wurde, löst sich Harzöl bei der Behandlung mit hochprozentigem Alkohol größtenteils auf; gleiche Teile Harzöl, Alkohol und Phenol sind leicht mischbar. Harzöl kann vollständig mit Phenol, Mineral- und vegetabilischen Ölen gemischt werden; Mineralöle vereinigen sich aber nicht mit Phenol. Harzöl ist auch leicht in Schwefelkohlenstoff löslich.

Die rohen Harzöle zeigen saure Reaktion; man benutzt sie mitunter für geringwertige Schmierfette. Im halbraffinierten Zustande sind die Harzöle noch säurehaltig; raffinierte Harzöle sind säurefrei. Letztere werden, mit anderen Ölen gemischt, manchmal zu besseren Schmierölen verwendet. Die rohen Harzöle können sich mit Basen verbinden. Durch Behandlung der Harzöle mit wässerigen Lösungen der Alkalihydrate lassen sich in Wasser lösliche Öle erzeugen. Schon bei gewöhn-

licher Temperatur kann man rohe Harzöle, welche Harzsäuren enthalten, mittels gelöschten Kalkes (als Pulver oder Milch) verseifen.

Die Harzölkalkseife ist eine Verbindung der Harzsäuren der Harzöle mit Kalk; sie stellt eine äußerst zähe bis trockene, kittartige, feste Masse dar. Das Dicköl kann sich wegen seines hohen Harzsäuregehaltes in jedem Verhältnisse mit Kalk verbinden. Gewöhnlich erzeugt man die Harzölkalkseife durch Verkochen von Kalkmilch mit dünneren, harzsäureärmeren Harzölen; diese Seife bildet den sogenannten „Ansatz“, mittels dessen die Wagenfette hergestellt werden.

Die Harzöle bis zum Dicköl besitzen ein verhältnismäßig gutes Trockenvermögen, weshalb man sie zu Firnissen, Anstrichmitteln usw. gebrauchen kann.

Bei der fraktionierten Destillation von reinem leichten Harzöl erhält man folgende Produkte:

a) Harznaphtha oder Retinnaphtha; b) Retinyl (Harzöl); c) Retinol (auch Harztran genannt); d) Resisterin (Harztalg).

a) Harznaphtha ($C_7 H_8$) ist eine wasserhelle, dünne und leicht bewegliche, gewürzig brennend schmeckende Flüssigkeit, welche sich zwar in Wasser nicht löst, aber leicht mit Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen Ölen mischen läßt. Sie siedet bei 108 ^{0} C und hat das spezifische Gewicht 0,860.

b) Retinyl ($C_9 H_{12}$) wird bei der fraktionierten Destillation der Harzessenz gewonnen, wenn die Temperatur genau auf 150 ^{0} C, den Siedepunkt des Retinyls, gestiegen ist. Es stellt eine farblose, bitter und stechend schmeckende Flüssigkeit dar, welche das spezifische Gewicht 0,890 besitzt und etwas weniger dünnflüssig ist wie Retinnaphtha.

c) Retinol ($C_8 H_8$) stellt eine anfangs klare, farblose Flüssigkeit dar, welche bei 240 ^{0} C siedet. Retinol färbt sich am Lichte und ist geschmack- und geruchlos;

es zeichnet sich besonders dadurch aus, daß es leicht Schwefel auflöst.

Lach versteht unter Retinol ein doppelraffiniertes Harzöl; es ist wasserhell bis weingelb, besitzt geringen Schimmer und riecht angenehm süßlich.

d) Resisterin bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 67 ⁰ C schmelzen und bei 325 ⁰ C sieden; in Wasser ist Resisterin unlöslich, aber in absolutem Alkohol, in Äther und flüchtigen Ölen leicht löslich.

Aus den chemischen Formeln der vorgenannten Verbindungen läßt sich ersehen, daß die Formel der Retinnaphtha, $C_7 H_8$, identisch ist mit jener des Toluols (Methylbenzols), während die Formel des Retinyls, $C_9 H_{12}$, jener des Kumoles entspricht.

Da man bei der Rektifikation der Harzöle im großen häufig Kalk oder einen anderen alkalischen Körper anwendet, um ein Produkt zu erzielen, das frei von sauren Verbindungen ist, so waren verschiedene Chemiker (wie Frémy) bestrebt, zu ermitteln, welches Verhalten das Harz zeigt, wenn es nicht für sich allein der Destillation unterworfen wird, sondern erst dann, wenn man es vorher mit einer gewissen Menge Kalk vermengte. Es wurden bei letzterer Destillation eine Reihe von Verbindungen erhalten, von welchen zwei, nämlich das Resinon und das Resineon, in technischer Beziehung interessant sind. Ersteres stellt eine farblose, brennend scharf schmeckende und sehr dünne Flüssigkeit dar, welche sehr leicht entzündbar ist und bei einer Temperatur von 78 ⁰ C siedet; Resineon erscheint als eine minder dünnflüssige und weniger brennend scharf schmeckende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 148 ⁰ C liegt.

Behufs Ausführung obiger Untersuchungen wurden allerdings größere Quantitäten von Kalk verwendet, als man in der Praxis gebraucht; trotzdem darf mit Sicherheit angenommen werden, daß in jenen Harzölen, welche

man unter Benutzung von Kalk rektifizierte, gewisse Mengen der genannten Verbindungen enthalten sind.

Aus dem früher genannten Pechöl gewinnt man das sogenannte „Patentöl“. Dieses ist klar und weingelb; sein Geruch soll süßlich sein.

Raffiniertes Harzöl kommt auch unter der Bezeichnung „Codöl“ vor. Die Codöle (Tranöle), von denen man ein Prima- und ein Sekunda-Codöl unterscheidet, zeigen eine ziemlich hellgelbe Farbe. Letztere ist meist heller wie bei allen anderen Harzölen; auch fluoreszieren die Codöle nur äußerst schwach bläulich. Wie schon früher bemerkt wurde, liegt der Siedepunkt der gewöhnlichen schweren Harzöle bei ca. 200 ° C; der Siedepunkt der Codöle hingegen liegt zwischen 230 und 240 ° C (im Mittel etwa bei 235 ° C). Die Codöle unterscheiden sich mithin durch ihren viel höher liegenden Siedepunkt in sehr auffälliger Weise von anderen Harzölsorten.

IV. Verwertung der bei der trockenen Destillation des Kolophoniums gewonnenen Harzöle und anderer Produkte.

A. Allgemeines über die Verwendung der Harzöle.

Die Harzöle werden hauptsächlich zur Fabrikation von Wagenfetten verwendet. So benutzt man blaues Harzöl oder Blauöl nach vorherigem Abkochen direkt zur Herstellung von Wagenfett; Brandöl (dünnflüssiges Blau- und Rotöl) findet bei der Bereitung von gelbem Wagenfett Anwendung; Kochöl dient häufig als Ansatzöl für die Erzeugung von Wagenfetten.

Für die Fabrikation von gewöhnlichen Wagenfetten können überhaupt dunklere Harzölsorten benutzt werden, während man zur Darstellung von besseren, gelben Wagenfetten und für Tovetefette, ferner zur Bereitung von Lederfetten, minderer Qualität, Patentöl verwendet.

Geruchloses oder nur mild riechendes Pechöl (überhitztes Mittelöl, raffiniertes Harzöl, neutrales Pechöl) wird zur Herstellung von Brauerpechen gebraucht; es dient als weichmachender Zusatz bei der Herstellung dieser Peche.

Säurefreies, raffiniertes und gebleichtes Harzöl verwendet man zu Maschinenölen. Wie schon früher erwähnt wurde, enthalten die gewöhnlichen Harzöle saure Bestandteile; letztere würden bei der Verwendung solcher Öle zu Schmiermitteln auf die Metalle stark einwirken und mit denselben infolge längerer Berührung dickflüssige oder seifenartige Verbindungen bilden, weshalb schließlich die Schmiermittel nicht mehr wirken könnten. Die nach dem früher beschriebenen Verfahren von Fr. Boleg raffinierten Harzöle, welche vollkommen harz- und säurefrei sind, lassen sich zur Anfertigung von Schmiermitteln gebrauchen; sie dienen aber hauptsächlich zur Herstellung gut trocknender und nicht reißender Harzölfirnisse.

Das durch Destillation von Kolophonium mit Zinkstaub gewonnene Harzöl eignet sich für verschiedene Mischzwecke; es ist frei von Harzsäuren, völlig klebfrei, dünnflüssiger und heller wie die gewöhnlichen Harzöle. Wegen seines großen Trockenvermögens kann es für sich allein nicht als Maschinenöl verwendet werden, jedoch ist es als Mischöl für Schmieröle brauchbar. Ferner läßt sich dieses Öl bei der Bereitung von Brauerpechen, Buchdruckfarben und Lederfetten vorteilhaft verwenden.

Nach Boleg können bei richtig geleiteter Destillation reine, gut trocknende Harzöle in jeder beliebigen Viskosität und jedem spezifischen Gewichte erzeugt werden, welche man zur Herstellung von Firnissen und Lacken, sowie für Farben (besonders Druckfarben) und zur Bereitung von Buchdruckerschwärze gebrauchen kann. Mit reinen Harzölen lassen sich nach Boleg sehr deckkräftige und glänzende Harzölfirnisse herstellen, die für Holz-, Eisen- und Maueranstrich geeignet sind. Man soll wasser-

helle Harzöle auch in der Parfümeriefabrikation verwenden können. Fr. Boleg hat direkt völlig wasserlösliche Harzöle, bzw. Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Beschaffenheit, sowie helle und ganz konsistente Fette, bzw. Seifenprodukte aus gut raffinierten Harzölen erzeugt. Dieselben lassen sich zu allen wichtigen Schmierzwecken, zum Einfetten der Wolle, zur Herstellung von Desinfektionsmitteln, Seifen und pharmazeutischen Präparaten benutzen.

Eine weitere ausgedehnte Verwendung können die Harzöle auch dadurch finden, daß sich mittels derselben sehr gute Konservierungsmittel erzeugen lassen. Unter verschiedenen Metallseifenlösungen hat sich hauptsächlich eine solche von harzsaurem Kupfer in leichtem Harzöle (bzw. eine Harz- und Mineralölmischung) für Holzkonservierung, sowie für Imprägnierungs- und Bekleidungszwecke sehr gut bewährt.

Endlich lassen sich nach Fr. Boleg gut raffinierte, gebleichte und verdickte Harzöle in der Linoleumfabrikation, ferner zur Bereitung von Isoliermasse für Telegraphen- und Kabeldraht verwenden; auch zur Herstellung eines neuartigen Karbolineums sollen die Harzöle brauchbar sein.

Wie oben erwähnt wurde, werden die Harzöle zur Fabrikation von Wagenfetten verwendet. Früher stellte man letztere ausschließlich aus schwerem Harzöle durch Verseifen mit Kalkhydrat her, jetzt werden zur Erzeugung der Wagenfette außer Harzölen auch Mineral-, Paraffin- und Teeröle, billige Tier- und Pflanzenfette, sowie Mineralsubstanzen benutzt; ferner fügt man den fertigen Produkten häufig Rohterpentin bei, wodurch ihnen ein charakteristischer Geruch verliehen und außerdem deren Oxydationsfähigkeit etwas erhöht wird.

Die zur Verwendung kommenden Mineralöle sind rohe, von leicht siedenden Anteilen befreite Erdöle; auch die durch Destillation erhaltenen Gasöle finden

Anwendung. Man gebraucht bei Benutzung der Mineralöle weniger Kalk und Harzöl. Von den Teerölen wird das bei der Verarbeitung des Steinkohlenteeres als Anthracen-Ablauföl gewonnene, sogenannte Grünöl (spezifisches Gewicht über 1,000) wegen seiner geringen Verdunstungsfähigkeit verwendet. Durch das Grünöl werden die Wagenfette geschmeidiger und schlüpfriger gemacht. Die Paraffinöle (sächsische Paraffinöle) benutzt man wegen ihrer Billigkeit; es eignen sich zur Bereitung von Wagenfetten besonders das dunkle Paraffinöl (Gasöl), das raffinierte Fettöl, das Gelb- und Rotöl; letztere dienen zur Anfertigung von gelben und hellen besseren Produkten. Die Paraffinöle müssen mit mittelstarken Harzölen innig gemischt werden. Als Füllungsmittel für Wagenfette gebraucht man Mineralsubstanzen, wie Schwerspat (schwefelsaurer Baryt), Gips (schwefelsaurer Kalk), Speckstein, China clay und Kieselguhr; diese Füllungsmittel werden in feingemahlenem Zustande verwendet. Fein gemahlenen Talk (kieselsaure Magnesia) benutzt man auch wegen seiner Fähigkeit, die Reibung zu vermindern, als Zusatz zu konsistenten Schmiermitteln.

Bezüglich der Verwendung des Schwerspates als Füllkörper dürfte zu erwähnen sein, daß dieses Mineral kristallisiert und ziemlich hart ist; es bildet selbst in feinst gepulvertem Zustande in der Schmiermasse harte, kantige Körper, wodurch die Reibung vergrößert wird.

Behufs Bereitung von Maschinenschmiermitteln vermischt man rektifiziertes Harzöl mit Rüböl, Olivenöl, Oleïn, Paraffinöl, Baumwollsamenöl, amerikanischem Fichtenharz, Wollfett und Talg; auch gereinigter Tran, Rizinusöl, Terpentinöl, Leinöl, sowie Ätznatronlauge, werden zur Herstellung gewisser Schmiermittel gebraucht. Tran, der zäh eintrocknet, wird hauptsächlich als Zusatz bei Anfertigung von Riemen- und Lederfetten, Seilschmieren u. dgl. verwendet; durch Wollfettzusatz befördert man die Schmierfähigkeit der Harzschmiermittel.

Zur Erzeugung von Harzölfirnissen benutzt man oxydierte Harzöle. Diese sind (je nach der Bereitungsweise) hellgelb bis gelbbraun, ohne Schimmer, dicker wie gewöhnliche rektifizierte Harzöle; ihr Geruch erinnert an Melasse. Man destilliert zur Fabrikation dieser Harzöle helle Kolophoniumsorten und fängt das Pinolin und das zuletzt übergehende Brandöl (siehe früher) für sich auf. Die Mittelfraktion wird sofort der Oxydation mit Luft unterzogen, indem man nach einem eigenen Verfahren mittels eines Kompressors etwas frische Luft durch das in einem Oxydationsgefäße befindliche Harzöl bläst. Die Operation muß wiederholt ausgeführt werden; das Harzöl verliert hierdurch seine charakteristischen Kennzeichen. Um hellgelbes Öl zu erzielen, muß man das Harzöl vor der Oxydation nochmals destillieren. Wenn auch das so hergestellte oxydierte Harzöl das Trockenvermögen des Leinölfirnisses nicht erreicht, so trocknet es doch fast in derselben Zeit, während sonst das doppelt raffinierte Harzöl nur eine sehr geringe Trockenfähigkeit besitzt und, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, erst nach Wochen verharzt. Oxydiertes Harzöl eignet sich deshalb als Firnisersatzmittel.

1. Herstellung von Wagenfetten auf warmem und kaltem Wege.

Wagenfette werden auf warmem und kaltem Wege hergestellt. Man bereitet z. B. behufs Fabrikation der sogenannten belgischen und englischen Wagenfette zunächst eine Ansatzmasse, der die anderen Rohstoffe unter Umrühren bis zum beginnenden Dickwerden beigefügt werden. Um Ansatzmasse zu erzeugen, erhitzt man 100 Gewichtsteile dünnes Harzöl in einem eisernen Kessel und setzt unter stetem Umrühren 80 Gewichtsteile Kalkhydrat zu. Wenn die sogenannte Verseifung des Kalkes mit dem Harzöle ohne Knotenbildung vor sich gegangen ist und die Masse eine flüssige Be-

schaffenheit angenommen hat, unterbricht man das Heizen, und dann wird beständig bis zum Erkalten durchgerührt. Die Ansatzmasse wird als „Harzölkalkseife“ bezeichnet, obwohl für sie in chemischer Beziehung dieser Name nicht zutreffend erscheint. Die sogenannte Harzölkalkseife besitzt nämlich nicht die charakteristischen Eigenschaften einer Seife; man nimmt jetzt an, daß der Anzatz eine Kohlenwasserstoffverbindung mit Kalk darstellt. Zur Bereitung des gelöschten Kalkes darf nur ein gebrannter Kalk verwendet werden, welcher aus sehr reinem, von Magnesiumkarbonat möglichst freiem Kalksteine hergestellt wurde. Der gelöschte Kalk (Kalziumhydroxyd, Kalkhydrat) soll ein weißes, sehr zartes und trockenes Pulver darstellen. Um etwa vorhandene kleine Sandkörner aus demselben zu entfernen, treibt man das Pulver vor der Anwendung durch ein engmaschiges Sieb.

Ein Wagenfett von gelblichbrauner Farbe kann durch Zusammenmischen von 10 Teilen Ansatzmasse, ebensoviel dickem Harzöl und Blauöl mit 2 Teilen feingemahlenem Schwerspat hergestellt werden.

Für blaues Wagenfett kocht man 500 Gewichtsteile dünnes Harzöl 1 Stunde lang mit 1 Gewichtsteile Kalkhydrat, läßt dann die Masse einige Zeit unter schwachem Erwärmen behufs Klärung stehen, gießt hierauf vom Bodensatz ab und vermischt die abgegossene, noch lauwarme Masse mit 10 Gewichtsteilen Ansatzmasse.

Schwarzes Wagenfett wird durch Beimengen von einem Gewichtsteile mit Harzöl abgeriebenem Kienruße zu 50 Gewichtsteilen blauem Wagenfette dargestellt. Die richtige Konsistenz der erhaltenen Produkte stellt sich meistens erst dann ein, wenn letztere 1—2 Tage der Ruhe überlassen wurden.

Die Fabrikation von Wagenfett auf kaltem Wege[1])

---

[1]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, 1902.

beruht auf der leichten Verseifbarkeit des Harzstocköles mit gelöschtem, pulverisiertem Kalk. Nachdem die so erzielte Harzölkalkseife für sich allein wegen ihrer Brüchigkeit und Härte nicht brauchbar ist, wird derselben bei ihrer Entstehung Mineralöl beigemengt und hierdurch ein butterweiches Produkt gewonnen. Für die Verseifung, welche bei einer Temperatur von 18 bis 20 ° C vorzunehmen ist, verwendet man nur fetten Kalk. Harzblauöl gibt dem Wagenfett Glanz und läßt es oxydieren; zu letzterem Zwecke dient auch in geringem Maße (wie bereits erwähnt wurde) der Rohterpentin, welchen man in Mengen von 2—3 % den Wagenfetten behufs Verleihung eines terpentinartigen Geruches zusetzt.

Einzelne Sorten von Wagenfetten können nach folgenden Vorschriften bereitet werden:

a) Helles Blauöl 75 Teile, gelöschter Kalk 10 Teile, Harzöl 15 Teile;

b) Blauöl 60 Teile, gelöschter Kalk 9 Teile, Gips 18 Teile, Harzöl 13 Teile;

c) Blauöl 44 Teile, gelöschter Kalk 8 Teile, Gips 39 Teile, Harzöl 9 Teile;

d) Lichtes Blauöl 64,5 Teile, gelöschter Kalk 9,5 Teile, Stocköl 13 Teile, Harzblauöl 13 Teile;

e) Blauöl 160 Teile und Kalkhydrat 28 Teile werden zusammengerührt; ferner schmilzt man dunkles Harz 14 Teile, Blauöl 40 Teile, Stocköl 30 Teile mit Natronlauge (3 ° Bé) 6 Teile und setzt diese Mischung dem mit dem Kalkhydrat verrührten Blauöl unter fortwährendem Umrühren zu.

Das nach Vorschrift a) hergestellte Wagenfett kommt unter der Bezeichnung „Hartes feinst“ oder „Hartes naturfarbig“; die Komposition b) als „Prima“ und c) als „Merkantil“ im Handel vor. Die Mischung d) nennt man „Exzelsiorharzfett“ oder „Wagenfett, Prima violett oxydierend“.

Die schwarzen Wagenfette enthalten auch Naphthasatz, z. B. die Sorte „Prima“ besteht aus Blauöl (Sekunda) 32 Teile, Naphthasatz 24,5 Teile, Kalk 10,5 Teile, Gips 21,5 Teile und Harzöl 11,5 Teile. Die blauen Wagenfette erhalten auf Kosten eines um 4,5 % geringeren Mineralölzusatzes das gleiche Quantum Rebenschwarz (Surrogatmehl); auch färbt man sie mit fettlöslichen, blauen Anilinfarbstoffen.

2. Bereitung von Maschinenölen und Schmiermitteln.

Wie schon oben angeführt wurde, benutzt man zur Herstellung von Maschinenölen und verschiedenen Schmiermitteln nicht selten gereinigte Harzöle. Nicht nur die Harzöle, sondern auch die anderen verwendeten Öle sollen nur in raffiniertem Zustande Anwendung finden; es ist dies besonders bei Anfertigung von Maschinenölen besserer Qualität zu beachten.

Zur Bereitung der Adhäsionsfette verwendet man der Billigkeit halber Harz; statt des Mineralöles soll man ein billiges vegetabilisches oder animalisches Öl benutzen.

Maschinenöl kann z. B. durch Vermischen von 9 Gewichtsteilen raffiniertem Rüböl mit 1 Gewichtsteile rektifiziertem Harzöl dargestellt werden. Das raffinierte Rüböl erwärmt man zunächst gelinde und mischt ihm dann das Harzöl unter stetem Umrühren bei. Sogenanntes Spindel- und Turbinenöl wird z. B. durch Vermischen von 200 Gewichtsteilen höchst rektifiziertem Harzöl mit 1 Gewichtsteile Olivenöl hergestellt; man vollzieht das Mischen bei gelinder Wärme. Ein Schmiermittel von dicker Konsistenz erhält man durch Mischung von 8 Teilen Schweinefett, 5 Teilen rektifiziertem Harzöl und 200 Teilen Olivenöl; man schmilzt das Fett und mischt demselben im geschmolzenen Zustande die Öle bei. Auch nach folgenden Vorschriften lassen sich dicke Schmiermittel erzeugen:

a) 30 Teile Rüböl erwärmt man gelinde in einem

Kessel und setzt ihm 45 Teile Talg zu; nachdem bei weiterem Erwärmen der letztere geschmolzen ist, werden unter fortwährendem Umrühren 6 Teile Harzöl zugesetzt, das man vorher in einem besonderen Kessel etwas erwärmt hatte;

b) 48,5 Teile Rüböl, 21 Teile Talg und 7,5 Teile Harzöl werden wie bei der vorigen Vorschrift miteinander gemengt. Letzteres Schmiermittel eignet sich für den Winter, ersteres für den Sommer.

Eine gute, gelbe Achsenschmiere von salbenartiger Konsistenz, welche statt Harzöl Fichtenharz enthält, kann man nach folgender Vorschrift bereiten:

14 Teile amerikanisches Fichtenharz werden zuerst geschmolzen, sodann fügt man 10 Teile Talg und 10 Teile Leinöl bei, und erst wenn das Gemenge eine gleichartige Beschaffenheit angenommen hat, werden 12,6 Teile mäßig konzentrierter Ätznatronlauge in kleineren Anteilen unter beständigem Rühren zugesetzt.

Die Adhäsionsfette sind teils konsistent, teils halbflüssig. Wie schon früher bemerkt wurde, gebraucht man zu ihrer Herstellung billiges, helles Harz, auch Ceresin, Wollfett, Tran usw. Das konsistente Adhäsionsfett wird behufs Anwendung am zweckmäßigsten geschmolzen und dann mittels eines Pinsels auf das Material (Riemen usw.) aufgetragen. Das halbflüssige Fett kann man direkt mit dem Pinsel auf den Riemen usw. auftragen. Konsistentes Adhäsionsfett wird nach folgenden Vorschriften hergestellt:

a) Helles Harz 30 Teile, gelbes Ceresin 15 Teile, eingedicktes Rüböl 2 Teile, Terpentinöl 1 Teil, amerikanisches Pale Oil (0,907) 2 Teile; man schmilzt zunächst Harz und Ceresin, setzt dann die Öle zu, läßt etwas erkalten und füllt in Formen;

b) Harz 20 Teile, Ceresin 10 Teile, Wollfett (neutral) 20 Teile, Talg 5 Teile, amerikanisches Pale Oil 10 Teile.

Halbflüssiges Adhäsionsfett erhält man nach folgenden Vorschriften:

a) Helles Harz 40 Teile, rohes Wollfett 20 Teile, Tran (japanischer) 8 Teile, eingedicktes Kottonöl 8 Teile, Wasser 10 Teile. Das Harz und das Wollfett werden geschmolzen, dann der Tran und das Kottonöl beigefügt, und schließlich setzt man vorsichtig das Wasser unter beständigem Umrühren bis zum Erkalten zu;

b) Helles Harz 40 Teile, Talg 10 Teile, Tran (hell) 15 Teile, eingedicktes Rüböl 5 Teile, Zinkweiß 5 Teile, Natronlauge (40 ^{0} Bé) 3 Teile. Harz und Talg werden geschmolzen und dann das mit dem Tran verriebene Zinkweiß und das Rüböl zugesetzt; schließlich fügt man vorsichtig die Natronlauge unter Umrühren bei. Statt Zinkweiß kann z. B. für gelbes Adhäsionsfett Ocker, für rotes Englischrot usw. verwendet werden.

3. Herstellung von Harzölfirnissen.

Zur Herstellung der Harzölfirnisse bedient man sich, wie schon früher erwähnt wurde, der oxydierten Harzöle.

Nach Pietzker können nach folgenden Methoden gute Harzölfirnisse erzeugt werden:

a) Man löst zunächst im Harzöl 3—5 % eines Trockenmittels, wie harzsaures oder leinölsaures Mangan oder harzsaures bzw. leinölsaures Blei auf. Sodann wird mittels eines Rührwerkes das Harzöl unter Erwärmung auf 50 ^{0} C mit einer starken Salzlösung (der Konzentrationsgrad ist gleichgültig) vermengt. Chlorsaures Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum, Strontium, Kalzium; chlorigsaures Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum oder Kalzium; unterchlorigsaures Kalium, Natrium, Ammonium, Baryum oder Kalzium; ferner Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorstrontium oder Chlorkalzium sind diejenigen Salze, welche man zur Bereitung obiger Salzlösung verwenden kann.

Man läßt alsdann bei gleicher Temperatur abstehen,

bis Öl und Lösung sich getrennt haben und das Öl klar geworden ist.

b) Man schmilzt eine Quantität gewöhnliches Kolophonium, löst darin 50 % eines Trockenmittels (harz- oder leinölsaures Mangan, harz- oder leinölsaures Blei, harz- oder leinölsaures Kupfer) und erhitzt bis zum vollständigen Klarwerden. Hierauf werden 20—40 % folgender Verbindungen in ebensoviel Wasser aufgelöst: Unterschwefligsaures Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium, Zink; schwefligsaures Kalium, Natrium, Kalzium, Baryum, Strontium, Magnesium, Blei, Mangan, Zink; Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelkalzium, Schwefelbaryum, Schwefelstrontium. Diejenigen Verbindungen, welche im Wasser unlöslich sind, werden in der gleichen Gewichtsmenge Wasser verrührt. Unterdessen hat man das Harz bis auf 100 ° C abkühlen lassen und gießt jetzt die Lösung (Mischung) hinzu. Man rührt gut um; es bildet sich eine zähe, trübe, gelblichweiße Masse. Diese wird so lange auf 100 ° C erhitzt, bis alles Wasser verdampft ist; sie wird sodann wieder völlig klar. Die Schwefelverbindung fällt zu Boden.

Von dem so präparierten Harz gießt man 5—20 % in erwärmtes Harzöl, in dem 3—5 % der oben erwähnten Trockenmittel (öl- oder harzsaure Metallverbindungen) gelöst wurden.

Zufolge eines anderen, auch von Pietzker aufgefundenen Verfahrens, werden 5—15 % Harz (siehe b) mit 5 % eines Trockenmittels (harzsaures Mangan, leinölsaures Mangan, harzsaures Blei, leinölsaures Blei, harzsaures Kupfer, leinölsaures Kupfer) in Harzöl aufgelöst. Dann löst man 2 % einer der unten angeführten Verbindungen in dreimal soviel Wasser auf oder verrührt sie mit demselben und mengt die erhaltene Lösung (Mischung) mit dem Öl, so daß sich womöglich eine Emulsion bildet; hierauf wird je nach Menge ½ bis 2 Stunden lang unter fortwährendem Umrühren auf

60–80° C erwärmt. Bei gleicher Temperatur läßt man dann abklären. Die Verbindungen, deren man sich zur Bereitung der Lösung (Mischung) bedienen kann, sind: Unterschwefligsaures Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium, Zink; schwefligsaures Kalium, Natrium, Kalzium, Baryum, Strontium, Magnesium, Blei, Mangan, Zink; Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelbaryum, Schwefelstrontium, Schwefelkalzium. Soweit die Verbindungen nicht löslich sind, werden sie mit Wasser verrührt.

Abweichend von den hier angegebenen Methoden behufs Herstellung von Harzölfirnissen sind 1. diejenige, nach welcher man das Trockenmittel in Terpentinöl löst und dieser Lösung das Harzöl beifügt, sowie 2. jene, nach der Harzseife zunächst in Harzöl gelöst und der so erhaltenen Lösung erst die Lösung des Trockenmittels in Terpentinöl zugesetzt wird. Nach dem ersten Verfahren kann man Harzölfirnis erzeugen, indem 1 Gewichtsteil gefälltes harzsaures Mangan in 2 Gewichtsteilen russischem Terpentinöl gelöst, diese Lösung mit 8 Gewichtsteilen auf ca. 70° C erwärmten raffinierten Harzöles gemischt und dann die Mischung noch während 2 Stunden auf 70° C erwärmt wird. Nach der zweiten Methode verseift man 20 kg Kolophonium mittels 4 kg kristallisierter Soda und 20 l Wasser in einem Kessel; die überschüssige Flüssigkeit wird von der gebildeten, am Boden des Kessels abgesetzten Harzseife abgegossen. Letztere löst man unter Erwärmen in 40 kg höchst rektifiziertem, gelbem Harzöl auf, filtriert diese gleichmäßige Lösung durch ein Tuch und läßt sie erkalten. Sodann wird der filtrierten Flüssigkeit 1 kg einer Lösung von harzsaurem Mangan unter gutem Umrühren zugesetzt. Nach dreitägigem Stehen kann man den Firnis gebrauchen. Die erforderliche Lösung von harzsaurem Mangan wird durch Auflösen von 2 Teilen Manganresinat in 1 Teil Terpentinöl hergestellt.

4. Bereitung von Buchdruckfirnis.

Harzöle verwendet man gegenwärtig häufig zur Bereitung von Buchdruckfirnissen, worüber schon früher berichtet wurde. Statt des für diesen Zweck seither benutzten dick eingekochten Leinöles in Verbindung mit Kolophonium und Harzseife gebraucht man rohes oder gekochtes (300 ⁰ C) Leinöl mit Harz, Harzöl und Harzseife; aber auch Kolophonium (besonders amerikanisches), das bereits einer teilweisen Destillation unterworfen wurde, findet bei der Herstellung obiger Firnisse Verwendung.

Buchdruckfirnis kann z. B. nach folgenden Vorschriften bereitet werden:

a) 37,5 Gewichtsteile Kolophonium und 75 Gewichtsteile Harzöl erwärmt man zusammen in einem Kessel über Feuer, dann werden 4,5 Gewichtsteile Harzseife und hierauf 75 Gewichtsteile dickgekochtes Leinöl und 6 Gewichtsteile auf 300 ⁰ C erhitzt gewesenes Leinöl zugesetzt. Behufs inniger Mischung der Substanzen und besserer Beseitigung des Harzölgeruches läßt man den Firnis noch mehrere Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 140 ⁰ C im Kessel stehen.

b) 21 Gewichtsteile Kolophonium, 1 Gewichtsteil Terpentin und 48 Gewichtsteile Harzöl erwärmt man (wie bei a), dann werden 1 Teil Harzseife und 42 Teile rohes Leinöl zugesetzt; schließlich hält man den Firnis (wie bei a) noch einige Stunden auf einer Temperatur von 120—140 ⁰ C.

c) 6,25 kg abdestilliertes Kolophonium (siehe unten) schmilzt man auf leichtem Feuer, setzt dem geschmolzenen Harze 1,25 kg zerschnittene und gut ausgetrocknete gelbe Harzseife zu und erwärmt so lange, bis die Lösung völlig gleichartig geworden ist. Letzterer werden alsdann 25 kg dünnes, geruchloses Harzöl beigemengt, und schließlich erhitzt man noch ca. 1/2 Stunde lang unter

beständigem Umrühren. Um vorhandene Verunreinigungen zu beseitigen, werden die fertigen Firnisse durch engmaschige Drahtgewebe gegossen. Behufs Erzeugung des abdestillierten Harzes erhitzt man helles, amerikanisches Kolophonium in einem geeigneten Destillierapparate (siehe früher) so lange, bis nach dem Sauerwasser alle Harzessenz (Pinolin) übergegangen ist und schweres, gelbes Harzöl überzudestillieren beginnt.

5. Verwendung von Harzöl bei der Herstellung von Brauerpechen.

Harzöle werden auch zur Herstellung von Brauerpechen und Flaschenlacken verwendet. Obwohl in beiden Produkten Harz (Kolophonium) den Hauptbestandteil ausmacht, so soll doch hier aus gewissen praktischen Gründen die Bereitung der Brauerpeche, welche ebenso wie die Anfertigung der Flaschenlacke bei der Verwertung des Kolophoniums zu behandeln wäre, geschildert werden.

Man benutzt nach A. Künkler zur Bereitung der Brauerpeche neben dem Kolophonium noch gereinigtes Rohharz (Fichtenharz), ferner rohe, halb- und ganzraffinierte Harzöle (sogenannte Pechöle). Statt letzterer werden auch mitunter Mineralöle, fette Öle und Wachsarten gebraucht. Zum Färben dienen Engelrot, Goldocker, Lampenruß usw. Bezüglich der Verwendung von Engelrot, Lampenruß und mitunter auch Kienruß ist zu bemerken, daß diese Zusätze als überflüssig zu betrachten sind. Letztere können sogar einen nachteiligen Einfluß auf das Bier ausüben, wenn dieses in Fässern aufbewahrt wird, die man mit einem obige Substanzen enthaltenden Brauerpeche auspichte. Besonders schädlich vermag der Kienruß auf das Bier einzuwirken, da er außer Kohle noch eine erhebliche Menge brenzlich riechender und schmeckender Körper enthält. In den später folgenden Vorschriften wird zwar Engelrot (feinste Sorte) als Zusatz erwähnt; es kann dieses Färbemittel aber in Wegfall kommen.

Die als Patentpeche bezeichneten Brauerpeche sind meist frei von Ölzusatz; sie werden durch Vermischen von Harz mit Wachsarten erzeugt.

Gegenwärtig verlangt man völlig neutrale, geruch- und geschmacklose Brauerpeche. Im allgemeinen entspricht das Kolophonium den letzteren Anforderungen, jedoch ist dies bei den Harzölen nicht der Fall.

Die Präparierung der rohen Harzöle gelingt durch Beseitigung der schädlichen Anteile; die so gewonnenen Öle, sogenannte neutrale Pechöle, sind schein- und geruchlos und besitzen einen milden Geschmack. Sehr empfehlenswert ist es auch, von dem bei der Erzeugung von Brauerpech zur Verwendung kommenden Harze (Kolophonium) vorher das Pinolin oder die Harzessenz (mit oder ohne Salzwasserzusatz) abzutreiben; es wurde letzteres Verfahren, bei welchem man Harzessenz gewinnt und Öl erspart, schon oben bei der Bereitung der Buchdruckfirnisse mittels abdestillierten Harzes (unter c) mitgeteilt. Brauerpeche erhält man z. B. nach folgenden Vorschriften:

a) 300 Gewichtsteile amerikanisches Kolophonium verreibt man in durch Erhitzen verflüssigtem Zustande mit 9 Gewichtsteilen feinstem Engelrot und vermengt die Mischung dann mit 36 Gewichtsteilen rektifiziertem Harzöl.

b) Rohes Fichtenharz erhitzt man zunächst in einem Kessel, bis es dünnflüssig geworden ist, dann wird es behufs Beseitigung von Holz, Sand usw. durch ein Drahtsieb gegossen. Dem verflüssigten Harze mischt man 5—10 % grobgemahlene Wacholderbeeren bei und destilliert das Gemenge in einem Destillierapparate mit Kühlvorlage. Als erstes Produkt der Destillation geht essigsäurehaltiges Wasser als Nebenprodukt über, als zweites Destillat gewinnt man bei weiterem Erhitzen Terpentinöl. Das in der Blase zurückbleibende Pech wird herausgenommen und nach seiner Neutralisierung

mit Kalk usw. mit ungefähr 10 % gereinigtem Paraffin gemischt, um ein Produkt von genügender Weichheit zu erzielen. Schließlich gießt man die Mischung durch ein Drahtsieb in Kisten. J. Hitz, von welchem dieses Verfahren herrührt, will durch die Beigabe von Wachholderbeeren zum Rohharz dem Endprodukt desinfizierende Eigenschaften verleihen.

Bei den neueren Pichmethoden wird bei Temperaturen über 200 ° C gearbeitet; infolge der starken Erhitzung erleidet man Verlust durch Verdampfung, und außerdem werden die erhaltenen Produkte je nach der Dauer der Erhitzung und durch die hohe Temperatur nachteilig beeinflußt. Man stellt deshalb gegenwärtig überhitzte Peche her, d. h. solche, aus welchen man die schädlich wirkenden Bestandteile des Harzes (scharf und sauer riechende Destillate, Sauerwasser und Pinolin) entfernt. Es wurde hierauf schon früher hingewiesen. Zur Beseitigung von Pinolin usw. werden Harz oder Harzöl, auch beide zusammen, auf 300 ° C erhitzt. Bekanntlich sind die erwähnten schädlichen Bestandteile Zersetzungsprodukte, welche infolge der Einwirkung der Hitze auf Harz entstehen. Sie gehen bei der Destillation bei ca. 300 ° C (Temperatur der Dämpfe) oder 330 ° C (Temperatur der Schmelze) über.

Auf weitere Erörterungen bezüglich der Herstellung von Brauerpechen kann hier nicht eingegangen werden.

Der Gehalt an Harz beträgt bei den überhitzten Pechen 77—83 %; ihr Erweichungspunkt liegt bei 56 ° C. Das Brauerpech soll einen vollkommen isolierenden glatten Faßüberzug bilden; das Bier darf durch das Pech in Bezug auf Geschmack, Geruch, Farbe und Zusammensetzung in keiner Weise ungünstig beeinflußt werden.

B. Verwendung der Nebenprodukte.

Neben den Harzölen erhält man bei der trockenen Destillation des Kolophoniums, wie schon früher erwähnt wurde, folgende Produkte:

a) Sauerwasser (essigsaures Wasser, Essigwasser);
b) Harzessenz oder Pinolin (Harzgeist, Harzspiritus);
c) Gase (unkondensierbare Produkte);
d) feste Rückstände (Pech, Koks).

1. Verwertung des Sauerwassers.

Das Sauerwasser oder essigsaure Wasser neutralisiert man in großen Holzbottichen mit Kalziumhydroxyd, wobei essigsaures Kalzium entsteht und eine unlösliche braune Verbindung des Kalziums mit harzigen Stoffen sich ausscheidet, welche abgeschöpft wird. Man klärt die Lösung durch Filtrieren, dampft auf 15° Bé ein und setzt dann so lange eine konzentrierte Lösung von Glaubersalz (schwefelsaures Natrium) zu, als sich noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalzium bildet. Es verwandelt sich jedoch dabei nicht alles essigsaure Kalzium in schwefelsaures Kalzium; der unzersetzt gebliebene Rest des essigsauren Kalziums wird mittels kohlensauren Natriums als kohlensaures Kalzium niedergeschlagen. Die Vorgänge kann man durch folgende chemische Formelgleichungen veranschaulichen:

a) $$Ca(C_2H_3O_2)_2 + Na_2SO_4 = 2\,NaC_2H_3O_2 + CaSO_4$$

Essigsaures Kalzium	und	schwefelsaures Natrium	bilden	essigsaures Natrium	und	schwefelsaures Kalzium.

b) $$Ca(C_2H_3O_2)_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaC_2H_3O_2 + CaCO_3$$

Essigsaures Kalzium	und	kohlensaures Natrium	bilden	essigsaures Natrium	und	kohlensaures Kalzium.

Die von den Niederschlägen (schwefelsaures Kalzium und kohlensaures Kalzium) durch Filtration getrennte Flüssigkeit, welche nur essigsaures Natrium und etwas

schwefelsaures Kalzium in Lösung enthält, wird in flachen, gußeisernen Kesseln bis zur Kristallisation verdampft, wobei man die sich noch immer abscheidenden harzartigen Produkte abschöpft. Der Kristallisationspunkt ist bei 15° Bé erreicht, worauf die Flüssigkeit in die Kristallisationsbottiche abgelassen wird, in denen sich nach 4 Tagen das essigsaure Natrium in großen Kristallen ausscheidet, worauf man noch ein- oder zweimal umkristallisiert. Das gewonnene essigsaure Natrium wird geschmolzen, wozu man sich eines flachen gußeisernen Kessels bedient. Das Salz schmilzt zunächst in seinem Kristallwasser und wird nach dem Verdampfen des letzteren wieder fest; man muß es zum zweiten Male bei höherer Temperatur schmelzen. Die Salzmasse bläht sich dabei auf, entwickelt ölige Dämpfe und fließt zuletzt ruhig. Hierauf wird die Masse aus dem Kessel entfernt, in noch heißem Zustande in weichem Wasser aufgelöst und dann die Lösung filtriert. Das Filtrat überläßt man der Kristallisation, zersetzt das essigsaure Natrium mittels englischer Schwefelsäure und destilliert die entstehende Essigsäure ab. Die Destillierblase des zur Destillation erforderlichen Apparates besteht aus Eisen und muß mit einer Bleiauskleidung versehen sein. Der zuletzt sich abspielende Vorgang läßt sich durch nachstehende chemische Formelgleichung veranschaulichen:

c) $2\,NaC_2H_3O_2 + H_2SO_4 = 2\,H \cdot C_2H_3O_2 + Na_2SO_4$

Essigsaures Natrium und Schwefelsäure bilden Essigsäure und schwefelsaures Natrium.

Die gewonnene Essigsäure rektifiziert man nochmals aus gläsernen Retorten, wobei derselben vorher etwas Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO_2) zugesetzt wird. Sie soll eine wasserhelle Flüssigkeit ohne jeden fremdartigen Geruch darstellen.

Als Nebenprodukt kann auch essigsaures Eisen ge-

wonnen werden, wenn man das essigsaure Wasser in Fässer bringt, welche mit möglichst dünnen Eisenteilen, Abschnitten von Schwarzblech, Bohr- und Drehspänen gefüllt sind. In ca. 8—14 Tagen ist die Sättigung des Wassers vollzogen, d. h. alle in letzterem enthaltene Essigsäure hat sich mit dem Eisen zu essigsaurem Eisen verbunden. Der Vorgang wird dadurch beschleunigt, daß man das in den Fässern befindliche Eisen mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt; ferner wird das in den Fässern enthaltene Wasser auf einer Temperatur von ungefähr 20—25 ° R erhalten, zu welchem Behufe man öfters Wasserdampf eintreten läßt. Nachdem die Sättigung der Essigsäure mit Eisen in den Fässern manchmal nicht erreicht wird, erhitzt man die aus letzteren abgelassene Lösung nochmals in gußeisernen, ebenfalls mit Eisenabfällen angefüllten Kesseln bis zum Kochen, schöpft die nach oben gehenden harzigen Teile ab und fährt mit dieser Behandlung so lange fort, bis das essigsaure Wasser völlig gesättigt ist. Die Lösung des essigsauren Eisens wird auf 10—15 ° Bé eingedampft; man läßt sie vor der Anwendung längere Zeit ablagern.

2. Verwertung des Pinolins oder der Harzessenz.

Nach neuesten Untersuchungen von Ch. H. Spayd erhält man im Durchschnitt von ca. 2500—3000 kg Harz (Kolophonium):

Wasser	0,5— 1,00 %,
Harzessenz (Pinolin) .	1,5— 2,00 %,
Rohöl	84 —88,00 %,
Pech	3 — 5,00 %,
Verlust	6 — 8,00 %.

Das Rohöl verliert beim Kochen noch etwa 6,2 %, bestehend aus Pinolin (Harzessenz) und Wasser.

Für die Reinigung und Verwertung von Harzessenz

wurden verschiedene Anleitungen ausgearbeitet, von welchen die beachtenswertesten nachstehend folgen.

Nach Herzog bringt man das bei der Harzdestillation zuerst übergehende leichte Öl, Brandöl oder Essenz genannt, in besondere Behälter und bewahrt es in diesen so lange auf, bis eine größere Menge vorrätig ist. Die Essenz wird dann vom Wasser getrennt und in die Destillierblase gegeben, um wiederholt destilliert zu werden. Die jetzt übergehende erste Portion des Öles mit Wasser ist die leichte Essenz oder das Pinolin. Man bewahrt letzteres in wohlverschlossenen Butten auf, läßt das Wasser absetzen und gibt es sodann in einen kupfernen Kessel (Blase) mit Kühlvorrichtung zum Destillieren. Es werden in die entsprechend große Destillierblase ca. gleiche Anteile Pinolin und Wasser, außerdem 10 % Kalk und 2 % Soda gebracht; dann schließt man den Apparat und beginnt mit dem Erhitzen, welches gleichmäßig fortgesetzt wird. Es destilliert Pinolin mit Wasser über, während $^1/_5$ der Füllung in der Blase als Rückstand verbleibt. Das gereinigte, vom Wasser geschiedene Pinolin (Kamphin) ist wasserhell und kann zu Beleuchtungszwecken gebraucht werden, da es beim Entzünden ohne Rauch und Geruch mit heller Flamme brennt. Man bewahrt es in gut schließenden Ballons auf.

Statt Ätzkalk und Soda wendet man gegenwärtig zur Reinigung des Pinolins reines Ätznatron an. Bei dem oben geschilderten Verfahren wird aus Ätzkalk und Soda auch kohlensaurer Kalk und Ätznatron gebildet; der kohlensaure Kalk läßt sich aber nach Beendigung der Operation wegen seiner Unlöslichkeit nur durch eine sehr sorgfältige Reinigung aus der Blase beseitigen.

Man bringt bei der Reinigung mittels Ätznatrons 100 Teile des zu reinigenden leichten Harzöles in ein mit Rührwerk versehenes Gefäß und läßt die Natronlauge (2 Teile festes Ätznatron in 25 Teilen Wasser gelöst) unter fortwährendem Rühren in einem dünnen

Strahle in das Öl fließen. Die Mischung beider Flüssigkeiten wird sodann in einer Destillierblase durch Dampf rasch so lange erhitzt, bis die ersten Anteile des Destillates erscheinen; man mäßigt dann den Dampfzutritt so weit, daß das Pinolin in einem mäßig starken Strahle aus dem Kühlgefäß abfließt. Zunächst destilliert etwas Flüssigkeit über, die schwach gelblich gefärbt ist, dann folgt ein vollständig wasserhelles Destillat, und gegen Ende der Destillation geht wieder eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über. Das wasserhelle Destillat ist reines Kamphin oder Pinolin; es riecht angenehm und wird bei starkem Schütteln mit Luft, auch nach längerer Zeit, nicht braun oder dickflüssig. Die gelb gefärbten Anteile des Destillates sammelt man für sich, um sie bei einer späteren Destillation abermals zu verwenden.

Nach einer anderen Methode wird das rohe Pinolin mittels 10 % Schwefelsäure in einer Kufe gewaschen, und dann überläßt man es einen Tag lang der Ruhe. Es wird sodann vom Rückstand abgezogen, abermals in eine Kufe gebracht und wiederholt gewaschen. Nach der Waschung neutralisiert man die in der Kufe befindliche Flüssigkeit mit 5 % trockener Soda (kohlensaures Natrium) und bringt ca. 300 kg dieses Pinolins in einen gereinigten Destillierkessel, in welchem dann die Destillation über 10 % gebranntem Kalk oder 2—3 % Salmiak (Chlorammonium) vollzogen wird.

Das so gewonnene Pinolin ist auch klar, wasserhell und von angenehmem Geruch. Es eignet sich zu Beleuchtungszwecken.

Nach Winkler kann für Kamphinlampen brauchbares Pinolin oder Kamphin nach folgendem Verfahren erzeugt werden:

Man löst 1,5 kg Kochsalz und 1,5 kg Ätznatron in 150 l Regenwasser auf und bringt diese Lösung in eine geeignete Destillierblase mit Kühlvorrichtung. Zu der Lösung werden 100 kg vom Sauerwasser getrenntes

Pinolin (leichtes rohes Harzöl) gegossen und mit derselben gemengt. Sodann destilliert man bei mäßigem Feuer. Es werden ca. 50 kg reines, leichtes Harzöl, d. h. zur Verwendung in Kamphinlampen taugliches Pinolin gewonnen, während man den größtenteils aus Codöl bestehenden Rückstand anderweitig (zur Herstellung von Schuhmacherpech statt gewöhnlichen Harzöles) benutzen kann.

Nach Boleg wird das rektifizierte Pinolin (0,885 spez. Gewicht) zunächst in einem Waschbassin mittels direkten Dampfes bei einer Temperatur von 80—100° mit 3 bis 3½% Natronlauge (von 36—40°) behandelt. Nach sorgfältiger Abscheidung der letzteren, was schon nach einer Stunde geschehen kann, wäscht man mit lauwarmem Wasser nach und mischt dann in einem anderen, mit einem mechanischen oder Luftrührwerk versehenen Behälter bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur (15—45° C) mit 2% Schwefelsäure von 66° Bé. Nach deren Abscheidung wird nochmals mit 2% Natronlauge bei direktem Dampf behufs völliger Neutralisation nachgewaschen und womöglich noch unter Zusatz von ½% Natronlauge (oder 3—5% Kalkwasser) und Beigabe von Holzkohle mittels direkten und indirekten Dampfes im Vakuum das Pinolin rektifiziert.

Die nach diesem Verfahren gewonnene Harzessenz ist vollkommen wasserhell, besitzt die Dichte 0,860 bis 0,865 und hat einen eigenartigen, aber nicht unangenehmen und mildaromatischen Geruch. Um dieselbe den einzelnen Terpentinölsorten des Handels völlig gleichwertig zu machen und auch hinsichtlich des Geruches denselben mehr anzupassen sowie gleichzeitig entsprechend größere Mengen davon fertigstellen zu können, hat es sich als besonders zweckmäßig und vorteilhaft erwiesen, der Essenz entweder gleich von vornherein oder auch bei der letzten Rektifizierung gewisse Zusätze zu machen. Letztere bestehen in einer kleineren

oder größeren Beigabe von echtem deutschen, österreichischen oder russischen Terpentinöl, Terpentin-Vor- und -Restdestillaten, sowie Terpentinessenz (aus Wurzelstock und leichten Holzteerölen erzeugt). Man verarbeitet die Essenz auch mit 25—50 % Rohterpentin zusammen, welcher bei der ersten oder letzten Rektifikation zugesetzt wird.

3. Verwertung der festen Rückstände.

Je nach dem Grade der Abtreibung bleibt in dem zur trockenen Destillation des Kolophoniums benutzten Kessel (Destillierblase) ein weicheres oder festeres Produkt (Blasenrückstand, Pech) zurück. Wenn die Destillation sehr weit getrieben wurde, bildet der Rückstand eine koksartige Substanz. Die Ausbeute an Pech ist eine sehr verschiedene; nach Ch. H. Spayd beträgt sie durchschnittlich 3—5 %, nach Winkler 7—8 %, nach Hoffmann durchschnittlich 8,5 % bei Verwendung von hellem und 12—14 % bei dunklem Kolophonium.

Das zurückbleibende Produkt ist, je nach der Reinheit und Färbung des zur Destillation verwendeten Kolophoniums, pechartig und meist schwarzbraun, jedenfalls aber mehr oder minder dunkel gefärbt.

Gewöhnlich nach der zweiten Beschickung wird der im Kessel befindliche Rückstand, um eine Verkokung desselben zu verhüten und auch die Kesselwände mehr zu schonen, mittels eines am unteren Kesselteile angebrachten, entsprechend weiten und nach außen geneigten, auch mit einer Ummantelung zum Schutze gegen das Feuer und mit einem Ablaßhahn versehenen Rohres entfernt. Man beseitigt das Pech, allgemein Schmiedepech genannt, in manchen Fällen auch nach jeder Beschickung. Das Schmiedepech (Kesselpech) soll nicht zu spröde, aber auch nicht zähe sein. Um ihm die für seine spätere Verwendung erforderliche Milde (Elastizität) zu erteilen, destilliert man mitunter das Kolophonium

nicht vollständig ab; es bleibt dann etwas Harzöl in dem Rückstand zurück. Auch wird Pech von strengerer Beschaffenheit mit milderem gemengt.

Schmiedepech verwendet man zur Brikettierung von Braun- und Steinkohlen und in Verbindung mit anderen Pechen, wie Holzteerpech und Steinkohlenteerpech, zu verschiedenen technisch benutzten Kompositionen. Marine- oder Schiffspech ist eine Mischung von Schmiede- mit Steinkohlenteerpech, Schuhmacherpech ein Gemenge von Schmiede- mit Holzteerpech; jedoch sollen aus dem zur Herstellung des letzteren verwendeten Holzteer nur 59—60 % Öl abgetrieben (abdestilliert) sein. Behufs Erzeugung dieser Peche werden Steinkohlenteerpech oder Holzteerpech geschmolzen und ihnen der nach Öffnung des am Ablaßrohr befindlichen Ablaßhahnes aus dem Kessel ausgeflossene und in einem Kübel aufgefangene Pechrückstand beigemengt. Vorher überzeugt man sich von der richtigen Beschaffenheit des Schmiedepeches dadurch, daß man eine Probe desselben mittels eines Holzspatels aus dem Kessel nimmt und erkalten läßt. Beim Biegen und Abbrechen des Peches darf dasselbe nicht allzu streng nachgeben, sondern es muß verhältnismäßig leicht abreißbar sein.

Zur Bereitung von Bürstenpech werden 25 Gewichtsteile Schmiedepech und 7,5 Gewichtsteile amerikanisches Kolophonium in einem Kessel geschmolzen und dann unter Umrühren 6 Teile rohes Harzöl zugesetzt; die Mischung seiht man durch, um Verunreinigungen zu beseitigen. Auch durch Schmelzen von 15 Gewichtsteilen Schmiedepech mit 5 Gewichtsteilen sehr dunkel gefärbtem Kolophonium und darauf folgendem Beimengen von 3 Gewichtsteilen Petroleum kann Bürstenpech hergestellt werden. Behufs Entfernung von Unreinigkeiten seiht man die noch im flüssigen Zustande befindliche Komposition durch ein Drahtnetz. Das Schmiedepech wird auch zur Darstellung verschiedener Firnisse und

Lacke gebraucht. So erhält man z. B. braunen Grundierfirnis durch Zusammenschmelzen von 12,5 kg Schmiedepech und 50 kg Codöl; die Mischung wird durch ein Drahtnetz gegossen. Behufs Erzeugung eines braunen Eisenlackes schmilzt man in einem Kessel 25 kg Schmiedepech und fügt zunächst 20 kg Codöl und dann 3 kg heißen Leinölfirnis bei; das Gemenge wird durch Leinwand koliert. In Verbindung mit Asphalt, sowie mit verschiedenen Pechen, dient das Schmiedepech zur Anfertigung schwarzer Lacke, welche zum Anstreichen von Eisenwaren benutzt werden, um diese gegen Rost zu schützen.

V. Verwendung des Kolophoniums zu verschiedenen technischen Zwecken.

A. Harzseifen.

1. Darstellung von Harzseife.

Harzseife kann nach folgender Vorschrift hergestellt werden:

Man löst in einem kupfernen Kessel in 150 Teilen Wasser 50 Teile Soda, erhitzt die Lösung zum Kochen und trägt unter beständigem Rühren nach und nach 100 Teile gepulvertes Kolophonium ein. Hierauf wird noch so lange fortgekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr trübe erscheint, sondern vollkommen durchsichtig geworden ist; letzteres wird nach 2—3 Stunden der Fall sein. Man läßt dann erkalten. Auf dem Boden des Kessels liegt die zähe, braungefärbte Harzseife, von welcher die überstehende Flüssigkeit abgegossen wird.

Nachdem man bei der Bereitung von Harzseife nach vorliegender Vorschrift lange fortkochen muß, erscheint es zweckmäßiger, das Kolophonium zunächst mit einer schwachen Ätznatronlösung zu behandeln. Es wird durch Einwirkung der letzteren das Harz in der Flüssigkeit in Form sehr kleiner Tröpfchen verteilt, ohne daß anfäng-

lich eine Verseifung erfolgt. Die Flüssigkeit erscheint dabei als eine milchartige Emulsion; man kocht so lange, bis die Emulsion vollständig stattgefunden hat. Wenn jetzt Sodalösung zugesetzt wird, so entsteht harzsaures Natron (Harzseife), wobei Kohlensäure entweicht.

Die Harzseife stellt man am besten in einem großen eisernen Kessel dar, welcher mittels Dampfes heizbar und mit einem Rührwerke versehen ist. In dem Kessel wird schwache Natronlauge zum Kochen erhitzt, in diese das zerkleinerte Kolophonium nach und nach eingetragen und gekocht; dabei wird fortwährend umgerührt. Nach erfolgter Emulsion fügt man zunächst einen Teil der Sodalösung bei und setzt das Kochen so lange fort, bis sich fast keine Kohlensäure mehr entwickelt; sodann wird wieder Sodalösung zugegeben und so lange fortgekocht, bis eine ziemlich dicke, gelbliche Flüssigkeit (Seifenleim) entstanden ist. Um letztere rein zu erhalten, wird sie abgeschöpft und durch ein ziemlich dicht gewebtes Tuch geseiht. Die Harzseife gehört zu den sogenannten weichen Seifen oder Schmierseifen und besitzt eine mehr oder weniger gelbe bis gelbbraune Farbe; sie ist in schwach erwärmtem Wasser leicht löslich.

2. Harzseifenlack.

Wenn man der nach obigem Verfahren gewonnenen Harzseife 100 Teile Wasser und 15 Teile gequellten Leim beifügt und bis zur vollständigen Lösung der Seife und des Leimes erwärmt, so erhält man einen Firnis, der schnell trocknet. Um ihn langsamer trocknend zu machen, werden demselben je nach Bedarf 10—20 Teile Glyzerin von 28° Bé zugesetzt; er ist dann zu Golddruck brauchbar. Auch als Ersatz für Sikkativ kann die nach obiger Vorschrift bereitete Harzseife dienen, wenn man sie in Wasser löst und der Lösung einige Prozente (vom Gewichte der Seife) Salmiakgeist oder Ätzammoniakflüssigkeit zusetzt. Es können mit der

Mischung Farben angerieben werden, und man kann den so erhaltenen Harzseifenlack zu rasch trocken werdenden, an trockener und feuchter Luft sehr haltbaren, billigen Anstrichen verwenden.

Wie schon früher erwähnt wurde, benutzt man zur Bereitung von Harzölfirnissen auch Harzseife, indem letztere in Harzöl gelöst und dann eine Lösung eines Trockenmittels (harzsaures Mangan) in Terpentinöl zugesetzt wird. Ferner findet Harzseife bei der Anfertigung von Buchdruckfirnis Verwendung.

3. Unlösliche Harzseifen.

Unlösliche Harzseifen erhält man durch Fällung einer Harzseifenlösung mit Metallsalzlösung. So werden z. B. Kalziumresinat oder harzsaurer Kalk erzeugt durch Vermischen einer verdünnten Harzseifelösung mit einer Kalziumchloridlösung, Magnesiumresinat durch Fällung einer Harzseifelösung mittels Magnesiumsulfatlösung, Aluminiumresinat durch Vermischen von Harzseifelösung mit Aluminiumsulfatlösung, Eisenoxydulresinat durch Fällung einer Harzseifelösung mit Ferrosulfatlösung, Eisenoxydresinat durch Fällung einer Harzseifelösung mittels Eisenchloridlösung, Zinkresinat durch Vermischen einer verdünnten Harzseifelösung mit einer Lösung von reinem, eisenfreiem, schwefelsaurem Zink, Kadmiumresinat durch Fällung von Harzseifelösung mittels einer Lösung von schwefelsaurem Kadmium usw. Die harzsauren Verbindungen des Kalkes, der Magnesia, der Tonerde (Aluminiumoxyd), des Zinkes, Bleies, Wismuts usw. haben eine weiße Farbe, während das Resinat des Eisenoxydes rotbraun und die Resinate des Nickels, Kupfers, Eisenoxydules grün gefärbt sind; bei letzterem geht die grüne Färbung an der Luft sehr bald in Braun über, da das Eisenoxydul durch den Sauerstoff der Luft sehr rasch in Eisenoxyd umgewandelt wird. Die harzsauren Verbindungen des Kalkes, der Magnesia und der Ton-

erde besitzen im nassen Zustande ein großes Volumen, erscheinen jedoch getrocknet als zarte Pulver von geringem Gewichte; in ätherischen Ölen sind sie leicht löslich, und beim Verdunsten der in dünnen Schichten aufgetragenen Lösungen an der Luft bleiben sie als farblose, lackartig aussehende Massen zurück. Man verwendet diese Resinate, hauptsächlich das vollkommen ausgetrocknete Aluminiumresinat oder die harzsaure Tonerde, zur Erzeugung von Lacken und zur Bereitung von Lackfarben. Zu diesem Behufe wird das Resinat in rektifiziertem Terpentinöl aufgelöst, wobei man eine klare Lösung erhält, welche statt eines Lackes benutzt werden kann, da sie (wie schon oben bemerkt wurde) beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft zu einer ziemlich harten und gegen atmosphärische Einflüsse sehr widerstandsfähigen, farblosen Masse eintrocknet. Von den Resinaten der schweren Metalle, welche charakteristisch gefärbt sind, wenn die zu ihrer Darstellung verwendeten Metallsalze auch eine charakteristische Farbe besitzen, eignet sich besonders das harzsaure Zink zur Herstellung von Lacken und den mit diesen zu bereitenden Anstrichfarben; man behandelt es behufs Erzeugung der letzteren wie die harzsaure Tonerde. Die Resinate des Aluminiums, Eisenoxydes, Kadmiums, Wismuts, Bleies, Urans, Chroms und Kobalts werden in der keramischen Technik als sogenannte Lüsterfarben verwendet.

4. Harzseife für Papierleimung.

Eine wichtige Rolle spielt die Harzseife in der Papierfabrikation. Man bedient sich derselben zur Leimung des Papieres. Um die vegetabilischen Fasern, aus welchen man Papier erzeugt, mehr oder weniger zu verkleben und dadurch einerseits eine größere Festigkeit zu erzielen, sowie anderseits zu verhüten, daß gefärbte wässerige Flüssigkeiten, wie Tinten und Farben, beim

Schreiben, Zeichnen und Malen in die Papiermasse fließen, werden dem Papierbrei gewisse Stoffe zugesetzt und innig mit demselben vermengt. Früher benutzte man zur sogenannten Leimung des Papieres Stärke, dann tierischen Leim; jetzt wendet man allgemein die Harzleimung oder vegetabilische Leimung sowie in gewissen Fällen einige andere Verfahren (Leimung mit Gerbleim, mit Viskose und schwefelsaurem Zink) an, auf welch' letztere aber hier nicht weiter eingegangen werden kann. Bei der Harzleimung vermischt man den Papierbrei mit einer Harzseifenlösung und setzt dann zur Fällung der letzteren kalzinierte schwefelsaure Tonerde (statt des seither benutzten Alauns) zu. Das Harz wird durch die schwefelsaure Tonerde in fein verteilter Form und teilweise in Verbindung mit dem Fällungsmittel ausgeschieden; die in Wasser vollständig unlösliche Verbindung setzt sich in den Fasern des Papierbreies fest und verklebt dieselben. Der chemische Vorgang, welcher sich bei der Fällung der Harzseifenlösung bzw. des harzsauren Natriums mittels schwefelsaurer Tonerde abspielt, besteht in der Bildung von harzsaurer Tonerde und freiem Harz, während schwefelsaures Natrium in Lösung geht.

Von den verschiedenen Methoden der Harzleimung soll hier zunächst die von Friedländer und Seidel angegebene vorgeführt werden.

Man schmilzt 300 kg Kolophonium bei 150—160 ° C und rührt in das geschmolzene Harz 30 kg Ätznatronlösung (1 Teil Ätznatron gelöst in 15—20 Teilen warmen Wassers) ein. Die Mischung bleibt 14 Tage ruhig stehen, wobei sich auf der Oberfläche eine dunkle Lauge bildet, welche abgelassen wird. Die Harzseife (harzsaures Natrium) löst man sodann in der ca. 50 fachen Menge heißen Wassers unter Zusatz von ungefähr 33 % Stärke auf, wobei sogenannte Harzmilch entsteht, welche der Papiermasse in Holländer zugesetzt wird. Um die

Leimung selbst vorzunehmen, d. h. das freie und das gebundene Harz (harzsaure Tonerde) in der Papiermasse zu fällen, fügt man reine schwefelsaure Tonerde, gewöhnlich in Form einer 5 %igen Lösung bis zur eintretenden sauren Reaktion, bei.

Bei dem Verfahren von Arleder stellt man die zur Leimung dienende Harzseife durch Kochen unter Druck (100—200 ° C und Dampfdruck bis zu 10 Atmosphären) bei ununterbrochener rotierender und schüttelnder Bewegung der Masse her. Es wird dafür gesorgt, daß stets ein Überschuß von freiem, nicht an Alkali gebundenem Harz vorhanden ist. Nachdem man in neuester Zeit ermittelt hat, daß die Leimung des Papieres nur durch das freie Harz bewirkt wird und sich bei der Arleder'schen Methode viel mehr freies, fein verteiltes Harz ausscheidet, wie bei den seither üblichen Verfahren, so erzielt man bei Anwendung dieser Methode wesentliche Vorteile. Es kann das Papier schon mit 1,5—2 % Harz (auf 100 kg Papier 1½—2 kg Harz) leimfest gemacht werden, und zum Kochen der Seife sind nur ca. 7—10 % (statt 10—15 %) Alkali erforderlich.

5. Harzkernseife und Schmierseife.

Häufig verwendet man das Kolophonium zur Bereitung billiger Harzkernseifen und Schmierseifen.

Reine Harzseifen, d. h. solche, welche aus Kolophonium durch Verseifung mit Natronlauge und Sodalösung oder auch Kalilauge hergestellt werden, sind niemals fest. Um feste Seifen zu erzeugen, verbindet man das Kolophonium mit Neutralfetten oder mit Fettsäuren in großer Menge, während zur Bereitung von Schmier- oder weichen Seifen nur kleinere Quantitäten der letzteren gebraucht werden.

Schmierseife kann z. B. hergestellt werden, indem man eine durch Zusatz von Kolophonium zu Fettlaugenwasser erzeugte Harzseife mit überschüssigem

Alkali oder mit einem Zusatz von Kochsalz behandelt; es scheidet sich dann eine weich bleibende, schwammige, braune Seife mit 30—33 % Wassergehalt aus, welche in Wasser leicht löslich ist und stark schäumt.

Zur Bereitung von Harzkernseife verwendet man z. B. 600—700 kg Talg, 50—100 kg rohes Palmöl und 200—300 kg gemahlenes Kolophonium. Man verseift am besten zunächst den Talg für sich allein, sodann wird das Palmöl zugesetzt und bis zur Verseifung des letzteren gekocht. Das gemahlene Kolophonium verseift man gleichzeitig mittels 20 gradiger Lauge; die gebildete Harzseife wird in noch heißem Zustande mit der anderen Seife gemischt. Es findet dabei ununterbrochenes Durchkrüken statt, und das Feuer soll nur schwach sein. Wenn die Harzseife mit der Fettseife verbunden ist, wird das Feuer verstärkt und auf kleinen Stich (d. h. schwach laugenartigen Geschmack) abgerichtet. Nun siedet man die Seife so lange tüchtig durch, bis der Schaum verfallen ist und sich ein schöner klarer Leim im Kessel gebildet hat. Hierauf wird die Seife ausgesalzen. Man benutzt zum Aussalzen mehrere Eimer (zu ca. 20 kg) 20 gradige Lauge, in der man so viel Salz auflöst, als sich aufzulösen vermag; diese Lösung wird unter Durchkrüken in die Seife gebracht, so daß man einen schönen und schaumfreien Kern erhält. Die Seife bleibt dann über Nacht behufs Absetzens der Unterlauge im Kessel gut zugedeckt stehen. In einem anderen Kessel wird eine größere Menge Wasser zum Kochen erhitzt; letzterem setzt man unter stetem Durchkrüken den Kern zu und schleift bei schwachem Feuer die Seife gut aus, so daß dieselbe noch stark näßt. Die Seife wird hierauf 12 Stunden lang der Ruhe überlassen und sodann in die Form gebracht. Sie besitzt ein schönes transparentes Aussehen, ist von gelber Farbe und im Schnitt anfangs etwas weich. Nach Verlauf einiger Wochen wird sie ziemlich fest.

Handelt es sich darum, sogenannte amerikanische Harzkernseife herzustellen, so verwendet man mehr Kolophonium; es wird hierzu gewöhnlich von letzterem ebensoviel wie vom Talg genommen. Ein zu bedeutender Kolophoniumzusatz würde bewirken, daß die Seife nicht die erforderliche Härte erhält.

B. Harzsaure Metalloxyde als Trockenmittel für die Firnis- und Lackfabrikation.

Die im Handel vorkommenden Trockenmittel für die Firnis- und Lackfabrikation sind:

Geschmolzenes harzsaures Blei, geschmolzenes harzsaures Mangan, geschmolzenes harzsaures Bleimangan; ferner gefälltes harzsaures Blei, gefälltes harzsaures Mangan und gefälltes harzsaures Bleimangan.

Verhältnismäßig geringe Mengen der vorgenannten harzsauren Metalloxyde, welche man bei gewöhnlicher, meist aber bei einer Temperatur von 140—150° C dem Leinöl durch einfaches Vermischen einverleibt, sind ausreichend, um einen Firnis zu erhalten, welcher den heutigen Anforderungen bezüglich der Trockenfähigkeit entspricht.

1. Herstellung harzsaurer Metalloxyde durch Schmelzen.

Behufs Erzeugung von geschmolzenem harzsauren Blei schmilzt man in einem Kessel 75 Teile Harz, bis es dünnflüssig geworden ist; sodann werden 9 Teile sehr fein gemahlene Bleiglätte allmählich in kleinen Anteilen unter beständigem Umrühren hinzugefügt. Man setzt letzteres so lange fort, bis das Bleioxyd sich vollständig mit dem Harze verbunden hat; sodann läßt man das Produkt erkalten.

Um geschmolzenes harzsaures Mangan zu erhalten, werden 100 Teile Harz (Kolophonium) geschmolzen und

und dann bei einer Temperatur von 150 ° C, welche man allmählich bis auf nahezu 320 ° C erhöhen kann, nach und nach in kleinen Partien 10 Teile feinst gemahlenes Manganoxydulhydrat unter fortwährendem Umrühren zugesetzt. Wenn man letzteres Präparat vollständig eingetragen hat, wird die Masse noch so lange umgerührt, bis der stets auftretende Schaum gesunken ist und sich nur mehr eine dünne Schicht desselben auf der Oberfläche zeigt.

2. Bereitung harzsaurer Metalloxyde mittels Fällung.

Gefälltes harzsaures Blei erhält man durch Fällung einer alkalisch-wässerigen Harzlösung (einer Harzseifenlösung) mittels essigsauren Bleis (Bleizucker). Es werden 50 kg gepulvertes und gemahlenes Kolophonium mit 80 l Wasser und 7,5 kg Ätznatron (77 %) in einen Kessel gebracht und so lange erhitzt, bis das Harz (die Harzsäuren) völlig verseift und eine klare Harzseifenlösung entstanden ist. Man muß hierbei das Harz nach und nach in kleinen Partien und unter beständigem Umrühren in die kochende Lauge eintragen; in der Harzseife darf kein unverseiftes Kolophonium vorhanden sein. Ferner löst man 50 kg essigsaures Blei in 210 l Wasser von 100 ° C; die erhaltene trübe Lösung muß filtriert werden. Letztere gießt man allmählich und unter fortwährendem Umrühren in die auf ca. 50—60 ° C abgekühlte Harzseifenlösung, worauf sich ein pulverförmiger Niederschlag von harzsaurem Blei bildet. Dieser wird abfiltriert und wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen.

Gefälltes harzsaures Mangan wird am besten durch Fällung einer Harzseifenlösung mittels einer Lösung von kristallisiertem Manganchlorür erzeugt.

Man kocht 20 kg Kolophonium mit 76 kg Ätznatronlösung, welche durch Verdünnen von 7 kg einer Ätz-

natronlauge von 25 ⁰ Bé mit 69 l Wasser erhalten wurde, so lange, bis sich der auf der Oberfläche zeigende gelbe Schaum gelöst hat. Hierauf werden der Harzseifenlösung noch 124 l Wasser unter beständigem Umrühren zugesetzt, so daß sich im ganzen ca 200 l Flüssigkeit im Kessel befinden; verdampfende Lösung ist durch Wasser zu ersetzen. In die Harzseifenlösung gießt man eine heiße Lösung von 11 kg kristallisiertem Manganchlorür in 70 l Wasser. Die Mischung wird einige Zeit im heißen Zustande erhalten; man trennt alsdann das gefällte harzsaure Mangan von der Flüssigkeit, wäscht es wiederholt aus und bringt es zum Trocknen. Das getrocknete Produkt wird fein gemahlen.

Harzsaures Bleimangan verwendet man verhältnismäßig selten.

3. Herstellung von Firnis unter Verwendung von Sikkativ.

Bei der Bereitung von Leinölfirnis unter Verwendung von gefälltem harzsauren Mangan wird das Leinöl auf 150 ^{0} C erhitzt; sodann setzt man das vorher mit etwas Leinöl verrührte Manganresinat im Verhältnisse von 1,5 bis 2 % des erhitzten Leinöles unter beständigem Umrühren zu und läßt die Mischung noch ca. 2—3 Stunden bei 150 ^{0} C stehen. Der fertige Firnis klärt sich nach einiger Zeit.

Sogenanntes Sikkativextrakt kann in der Weise erzeugt werden, daß man 5 Teile geschmolzenes harzsaures Mangan in einem emaillierten Kessel über Feuer schmilzt, dann 6 Teile Terpentinöl unter Umrühren beifügt und nach erfolgter Lösung koliert. Nach längerem Stehen ist das Präparat gebrauchsfähig.

Eine Lösung von harzsaurem Mangan, Blei oder Bleimangan in Terpentinöl (oder einem Surrogate desselben) kommt im Handel unter dem Namen „Brunolein“ vor.

Durch einen Zusatz von 3 Teilen des obigen Sikkativextraktes zu 100 Teilen Leinöl verändert sich letzteres derart, daß ein mittels desselben ausgeführter Anstrich in 12 Stunden hart trocknend wird.

Als Sikkativ in konzentrierter Form erhält man harzsaures Mangan nach folgender Vorschrift:

5 Teile gefälltes harzsaures Mangan erhitzt man in einem emaillierten Kessel mit 10 Teilen Leinöl so lange, bis es sich gelöst hat; dann wird es vom Feuer genommen, etwas abkühlen lassen und mit 7 Teilen Terpentinöl versetzt. Nach dem Kolieren läßt man das Produkt noch einige Zeit behufs Abklärens stehen. Benzin-Mangan-Sikkativ wird erhalten, wenn man zur Bereitung des Präparates statt 7 Teilen Terpentinöl 7 Teile Benzin verwendet.

C. Resinatfarben.

Sogenannte Resinatfarben können nach einem von Müller-Jacobs ausgefundenen Verfahren dadurch hergestellt werden, daß man Harzseifenlösung mit einer Lösung eines basischen Anilinfarbstoffes versetzt und dann die Mischung mittels einer Metallsalzlösung fällt. Die Harzseifenlösung wird durch Kochen von 100 Teilen hellem Kolophonium, 10 Teilen Ätznatron, 33 Teilen kristallisierter Soda und 1000 Teilen Wasser erzeugt; man setzt derselben eine filtrierte Lösung eines basischen Anilinfarbstoffes (5—15 % Farbstoff enthaltend) unter Umrühren zu. Nach einiger Zeit wird der Mischung die Lösung eines Metallsalzes, meist Chlormagnesiumlösung, beigefügt. Es scheidet sich dann die gebildete Verbindung, das Farbresinat, aus; letzteres wird mittels Kolierens durch Leinwand von der Flüssigkeit getrennt und dann getrocknet.

Die trockenen Resinatfarben besitzen ein frisches Aussehen und können in verschiedener Konzentration mit 5—15 % Farbstoff (siehe oben) hergestellt werden. Sie

sind in Wasser kaum löslich, lösen sich hingegen ziemlich leicht in hochprozentigem Alkohol, rektifiziertem Benzol, Äther, Chloroform und ätherischen Ölen; schwache Säuren oder Alkalien vermögen auf die Resinatfarben nicht einzuwirken.

Wird die klare Löung einer Resinatfarbe in dünner Schichte auf einer Fläche ausgebreitet, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine gefärbte, durchsichtige, glasglänzende Schichte der Resinatfarbe, welche ziemlich hart ist.

Die Resinatfarben sind auch leicht in Alkohol-, Benzin- und Terpentinöllacken, ferner in schmelzendem Wachs, in Harzen, Ölen und gekochtem Leinöl löslich. Sie lassen sich vorzugsweise zur Erzeugung transparenter Ölfirnisse oder Benzinlacke benutzen. Folgendes Präparat soll sich bewährt haben: 30 Teile vollkommen ausgetrocknete Magnesiumresinatfarbe werden in 80 Teilen Benzol und 20 Teilen Chloroform gelöst und mit 150 Teilen einer 1 1/2 prozentigen klaren Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff und leichtem Steinkohlenteeröl vermengt.

Es wurde oben angegeben, daß man die Mischung von Farbstofflösung und Harzseifelösung meist mittels Chlormagnesiumlösung fällt, um unlösliches, durch den verwendeten Farbstoff gefärbtes Metallresinat auszuscheiden. Zur Erzeugung von Resinatfarben, d. h. zur Fällung, lassen sich aber außer Chlormagnesiumlösung die Lösungen aller jener Metalle benutzen, die mit Harzseifelösung weiße Niederschläge bilden. Am besten eignen sich zur Fällung (außer Chlormagnesium) schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Zink (Zinkvitriol). Es dürfte noch Erwähnung verdienen, daß die Resinatfarben die Eigentümlichkeit besitzen, infolge der Einwirkung direkten Lichtes allmählich ihre Löslichkeit einzubüßen; bei der Bereitung darf man die Farben nicht zu sehr dem Lichte aussetzen.

D. Bereitung von Siegel- und Flaschenlack.

Zur Bereitung von Siegellack verwendet man: Terpentin (venetianischer), Schellack, Kolophonium, pulverisiertes Talkum, Zinnober, Chinesischrot, Königsgelb, Bergblau, Mineralblau, Rebenschwarz, Bolus, präparierte Kreide, Blättergold, Bronze und Terpentinöl.

Die Flaschenlacke bestehen aus dickem Terpentin, Kolophonium, Harzöl, den erforderlichen Körperfarben (Venetianerrot, Zinnoberimitation, Engelrot, Chromgelb, Ocker, Berliner- und Ultramarinblau, Chromgrün, Umbraun, Rebenschwarz usw.) und den sogenannten Füllmaterialien (Kreide, Infusorienerde, Schwerspat).

1. Herstellung von Siegellack.

Behufs Herstellung von Siegellack werden Terpentin, Schellack und Kolophonium zunächst in einem emaillierten Kessel zusammengeschmolzen. Hierauf fügt man die Hälfte der vorgeschriebenen Zinnobermenge (oder einer anderen Farbe) bei und mischt dann die andere Hälfte des Zinnobers mit dem Talkum und so viel Terpentinöl, daß ein dicker Brei entsteht; letzteren setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach der Masse zu. Das Gemenge wird über Feuer so lange durcheinander gerührt, bis es Blasen wirft, dann vom Feuer genommen und so lange weiter gerührt, bis die Blasen vergangen sind. Alsdann gießt man in Formen von verzinntem Eisenblech aus, welche vorher mit etwas Öl abgerieben wurden.

Rotes Siegellack wird z. B. nach folgender Vorschrift erhalten: Gewöhnlicher Terpentin 120 Teile, Schellack 195 Teile, Kolophonium 15 Teile, Zinnober 75 Teile, gepulverter Talk 6 Teile. In geringerer Qualität kann man rotes Siegellack nach folgender Vorschrift herstellen: Terpentin (gewöhnliches) 120 Teile, Schelllack 180 Teile, Kolophonium 45 Teile, Zinnober 45 Teile, gepulverter Talk 6 Teile.

Schwarzes Siegellack erhält man durch Zusammen-

schmelzen von 120 Teilen gewöhnlichem Terpentin, 240 Teilen Schellack und 90 Teilen Kolophonium; als Färbemittel werden 30 Teile Rebschwarz benutzt.

Braunes Siegellack erzeugt man aus 120 Teilen gewöhnlichem Terpentin, 210 Teilen Schellack, 40 Teilen Kolophonium, 45 Teilen Bolus und 6 Teilen gepulvertem Talk. Für sogenanntes Goldsiegellack werden 120 g venetianischer Terpentin, 240 g Schellack, 14 Blatt Blättergold, 15 g Bronzepulver und 6 g Talkpulver verwendet.

2. Bereitung von Flaschenlack.

Um Flaschenlack herzustellen, verflüssigt man zunächst Terpentin und Kolophonium und gibt hierzu das Harzöl; nach gutem Vermischen werden der flüssigen Masse nach und nach die Füllmaterialien und dann die Farbenkörper unter beständigem Umrühren zugesetzt. Nach Beimengung der letzteren rührt man noch ca. $^1/_2$ Stunde und füllt dann den Flaschenlack in gußeiserne, rechteckige Formen. Nach dem Einfüllen der Masse werden die Formen sofort in kaltes Wasser gestellt, damit sie rasch erkalten und der Flaschenlack alsdann leicht losgelöst werden kann.

Vorschriften für Flaschenlacke sind: Dicker Terpentin und Kolophonium, je 25 Teile, Harzöl 8 Teile, Infusorienerde 15 Teile, Schwerspat (gemahlen) 30 Teile, Venetianerrot 10 Teile, Zinnoberimitation 5 Teile, für roten Lack; dicker Terpentin und Kolophonium, je 25 Teile, Harzöl 9 Teile, Infusorienerde 10 Teile, Kreidepulver 20 Teile, Schwerspat (gemahlen) 10 Teile, Chromgelb 20 Teile, für gelben Lack; dicker Terpentin 20 Teile, Kolophonium 20 Teile, Harzöl 6 Teile, Infusorienerde 15 Teile, Berlinerblau 5 Teile, Chromgelb 10 Teile, Schwerspat (gemahlen) 20 Teile, für grünen Lack. Berlinerblau und Chromgelb liefern hier die grüne Farbe; für letztere verwendet man auch Ocker 2 Teile und Chromgrün 10 Teile.

E. Kolophoniumlacke.

Wie schon im I. Teile bei der Verwendung des Kolophoniums erwähnt wurde, benutzt man dieses Harz vielfach zur Herstellung von Lacken und Firnissen. Wenn man in geschmolzenes Harz 5—10 % Zinkoxyd einrührt und die Masse auf etwa 200 ° C erwärmt, so vereinigen sich die in dem Harze enthaltenen Säuren chemisch mit dem Zink (abiëtinsaures Zink), und es nimmt das erstarrte Harz eine bedeutende Festigkeit an. Dieses gehärtete Harz, über welches man auch schon im I. Teile (bei Kolophonium) berichtete, läßt sich mit Vorteil zur Bereitung von Lacken verwenden. Die mit Zinkharz dargestellten Lacke besitzen eine weit größere Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einwirkung wie jene, welche man mit gewöhnlichem Kolophonium herstellte.

Vorschriften für Kolophoniumlacke sind:

1. 22 Teile helles Kolophonium, 4 Teile venetianischer Terpentin, 15 Teile 95 prozentiger Weingeist;
2. 22 Teile helles Kolophonium, 15 Teile Alkohol von 95 %;
3. 22 Teile Kolophonium, 14 Teile 95 prozentiger Spiritus;
4. 23 Teile helles Kolophonium, 4 Teile venetianischer Terpentin, 16 Teile Alkohol von 95 %;
5. 22 Teile dunkles Kolophonium, 4 Teile dicker Terpentin, 4 Teile Terpentinöl, 10 Teile 95 prozentiger Weingeist.

Man benutzt zur Herstellung der Lacke denaturierten Weingeist (95 %); nur für Brauerlacke, für den Innenanstrich der Gefäße (Holz- und Bottichlack, Eisenglasur oder Kühlschifflack) wird reiner, nicht denaturierter Weingeist verwendet. Kolophonium zermahlt man behufs Auflösens am besten mittels einer Pulverisiermühle zu einem feinen Pulver. Dicker und venetianischer Terpentin

(Lärchenterpentin) werden über freiem Feuer in einem emaillierten Kessel verflüssigt und dann der Lösung des Kolophoniums in Weingeist, welche mindestens eine Temperatur von 20° C haben muß, zugesetzt.

F. Hartharze aus Kolophonium.

Im zweiten Abschnitt wurde bei der Verwertung des Kolophoniums in der Industrie mitgeteilt, daß man durch Zusammenschmelzen dieses Harzes mit Metalloxyden (speziell mit Zinkoxyd) Hartharzprodukte erzeugen kann. Um harzsaure Metallverbindungen, sogenannte Hartharze, herzustellen, werden einerseits die Koniferenharze (besonders Kolophonium) mit Metallen und Metalloxyden zusammengeschmolzen, anderseits dieselben aber auch nach verschiedenen Verfahren in Esterverbindungen übergeführt.

Von den Harzverbindungen sollen zunächst diejenigen mit Kalk, d. i. der sogenannte Harzkalk, und mit Zink, d. i. das Harzzink, näher besprochen werden.

1. Bereitung von Harzkalk.

Harzkalk wird durch Zusammenschmelzen von Kolophonium mit Kalk gewonnen; man hat hierzu den Kalk in verschiedenen Formen, als kohlensaurer Kalk (Kalziumkarbonat, Kreide), als gelöschter und getrockneter Kalk (Ätzkalk, Kalziumhydroxyd, Kalkhydrat), als zerfallener gebrannter Kalk (Kalziumoxyd) usw., verwendet. Auch das Kolophonium wird in verschiedener Form, z. B. gerade flüssig geworden, teilweise abdestilliert u. dgl., benutzt. Die Beschaffenheit des erzielten Produktes ist besonders abhängig von dem Verhältnis (der Menge) der einzelnen Bestandteile (Kalk und Kolophonium), ferner von der Form, in welcher der Kalk zur Anwendung kommt, und auch von der Temperatur.

Auf Grund vielfacher Versuche kam man zu der Ansicht, daß Ätzkalk ($Ca(OH)_2$, Kalziumhydroxyd) zur Be-

reitung von Harzkalk zu verwenden sei. Es wird dieser Ätzkalk aus frisch gebranntem Kalk, welchen man durch Brennen aus Marmor (Kalziumkarbonat) oder gewöhnlichem Kalkstein erzeugte, hergestellt.

Zum Löschen des gebrannten Kalkes darf nur so viel Wasser benutzt werden, als nötig ist, um unter Dampfen und Erhitzen ein feines Pulver zu erhalten.

$$\underset{\text{Gebrannter Kalk}}{CaO} \;\underset{\text{und}}{+}\; \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \;\underset{\text{bilden}}{=}\; \underset{\text{Kalziumhydroxyd (Ätzkalk).}}{Ca(OH)_2}$$

Wenn man bei Anfertigung des Harzkalkes grobes Material (Kalkhydrat) verwendet, so wird schließlich ein Produkt erzielt, welches sich nicht klar löst; eine trübe Lösung von Harzkalk klärt sich aber nur sehr schwer. Nachdem das Kalziumhydroxyd (Ätzkalk) leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und sich in Kalziumkarbonat und Wasser umsetzt

$$(\underset{\text{Kalziumhydroxyd}}{Ca(OH)_2} \;\underset{\text{und}}{+}\; \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} \;\underset{\text{bilden}}{=}\; \underset{\text{Kalziumkarbonat}}{CaCO_3} \;\underset{\text{und}}{+}\; \underset{\text{Wasser,}}{H_2O})$$

muß stets frisch hergestellter Ätzkalk zur Anwendung gelangen. Nur mit dem Kalzium des Ätzkalkes verbindet sich die Harzsäure zu harzsaurem Kalzium. Letztere Verbindung entsteht, wenn man das Kolophonium bis zur Dünnflüssigkeit erwärmt und stärkeres Erhitzen bei dem Eintragen des pulverförmigen Ätzkalkes vermeidet. Von letzterem werden am zweckmäßigsten 5 bis höchstens 10 % verwendet. Erst dann, wenn sich das geschmolzene Kolophonium mit dem Kalkhydrat innig gemengt hat, wird die Temperatur bis zum Eintreten der Reaktion erhöht. Um zu verhüten, daß man ein Produkt von zu dunkler Farbe erhält, wird die Temperatur nach der Verflüssigung der Masse wieder erniedrigt; dann läßt man das fertige Präparat ab, um es nach dem Erstarren zermahlen und hierdurch härtere und weniger harte Teile gleichmäßig verteilen zu können.

Nach Andes soll das Kolophonium wie gewöhnlich bei niederer Temperatur geschmolzen und dann demselben das mit Leinöl oder Harzöl vermischte und verriebene Kalkhydrat langsam und unter Umrühren beigemengt werden; es tritt dabei wohl starkes Aufschäumen der Schmelze ein, aber es wird auch das Kalkhydrat in der Masse sehr gleichmäßig verteilt und hierdurch die Entstehung einer höheren Kalkverbindung verhindert; auch soll sich bei diesem Verfahren ein Produkt von hellerer Färbung erzielen lassen.

Harzkalk kann man zu fettem Lack verarbeiten.

2. Herstellung von Harzzink.

Harzzink muß nach einem ziemlich umständlichen Verfahren erzeugt werden. Man schmilzt das Kolophonium und trägt in dasselbe allmählich 5 % Zinkoxyd ein. Bei stärkerem Erhitzen tritt nach einiger Zeit die Reaktion ein; die Masse verdickt sich aber nach und nach und wird brockig. Es entwickelt sich dabei eine große Menge unangenehm riechender Dämpfe. Man nimmt sodann das Schmelzgefäß vom Feuer und läßt die Masse erkalten. Letztere besitzt eine solche Härte, daß sie mittels Stemmeisens und Hammers aus dem Gefäß herausgeschlagen werden muß. Man zermahlt die Masse und erhitzt sie mit Leinölfirnis; das gebildete harzsaure Zink und das gebräunte und teilweise fast verbrannte Kolophonium lösen sich in dem Firnis nicht völlig auf. Hingegen ist die dabei entstandene grießliche Masse bei schwachem Erwärmen in Terpentinöl löslich. Nachdem man die obenerwähnte brockige Masse durch Schmelzen nicht verflüssigen kann, verwandelt man sie nach dem Erkaltenlassen in Pulver und erhitzt letzteres weit über 250 ° C, wobei es sich unter Entwicklung unangenehm riechender Dämpfe verflüssigt. Das flüssige Produkt läßt man erkalten, zermahlt es sodann und schmilzt es mit ca. 10 % Leinölfirnis zusammen. Nach dem Flüssig-

werden mengt man zum Verdünnen Kohlenwasserstoff bei und bewerkstelligt unter leichtem Erwärmen die Lösung. Das gewonnene Produkt eignet sich für die Zwecke der Lackfabrikation und entspricht im allgemeinen den Anforderungen; eine beim Verarbeiten desselben eintretende Verdickung kann durch Beigabe von etwas Leinölfirnis völlig beseitigt werden.

Zimmer und Melville härten die natürlichen Harze und Balsame der Koniferen und deren Produkte auch mit Kalkhydrat bzw. Zinkoxyd.

3. Zimmer'sches Verfahren zur Erzeugung von Hartharzen.

Nach dem Zimmer'schen Verfahren sollen die in den Harzen usw. enthaltenen Säuren ganz oder teilweise durch Kalk (Kalzium) und andere alkalische Erden (Magnesium, Baryum, Strontium) in Kalksalz bzw. Salze der betreffenden alkalischen Erden übergeführt werden. Die Überführung der Harzsäuren in harzsaures Kalzium, Magnesium usw. erfolgt in der Weise, daß man die Harze in erweichtem, geschmolzenem oder gelöstem Zustande mit Ätzkalk (Kalkhydrat) oder kohlensaurem Kalzium oder einer anderen alkalischen Erde oder deren Karbonat (kohlensaures Magnesium usw.) versetzt. Nach der oben bei der Herstellung von Harzkalk angegebenen Methode soll die Bindung der Harzsäure (Kolophonium) an Kalk (Kalzium) nur mittels Ätzkalk (Kalziumhydroxyd) möglich sein; Zimmer benutzt aber auch kohlensauren Kalk. Die Harzsäuren werden nach dem Zimmer'schen Verfahren durch mehr oder weniger großen Kalkzusatz entweder ganz oder nur teilweise in Salze übergeführt, oder man verwendet Mischungen der vollkommen oder nur teilweise gehärteten Substanzen mit den ungehärteten ursprünglichen Harzen, Balsamen und Harzprodukten. Je nach dem Zweck, für welchen die gehärteten Harze benutzt werden sollen, stellt man sie mit verschieden

hohen Erweichungspunkten dar. In ähnlicher Weise wie bei dem behufs Bereitung von Harzkalk geschilderten Verfahren wird auch bei dem Zimmer'schen der Kalk (Magnesia, Strontian usw.) den bereits erweichten oder geschmolzenen Harzen zugesetzt. Man soll aber den Kalk usw. den Harzen auch beifügen können, wenn sich die letzteren in aufgelöstem Zustande befinden.

4. Härten von Harzen nach Melville.

Melville setzt zu dem in einem offenen oder geschlossenen Schmelzkessel geschmolzenen Harz (Kolophonium), sobald es eine etwas dickflüssige Konsistenz angenommen hat (bei ca. 110° C) pulverisiertes Zinkoxyd (für dunklere Produkte auch Blei-, Eisen- oder Manganoxyd) im Verhältnis von $2^1/_2$, 5, $7^1/_2$ bis 25 Gewichtsteilen zu 100 Gewichtsteilen Kolophonium. Behufs inniger Verbindung wird das Gemenge energisch durcheinander gerührt. Nach Zusatz der Oxyde erhöht man die Temperatur langsam unter beständigem Rühren; bei ca. 185° C findet die chemische Reaktion (Bildung von harzsaurem Zink, Mangan usw.) statt. Es entwickeln sich bei Eintritt der Reaktion aus der Masse Gasbläschen, welche sich an der Oberfläche zeigen. Die Temperatur von 185° C behält man noch einige Minuten bei, während welcher Zeit die Masse dick und hart wird. Um der gehärteten Harzmasse ein schönes Aussehen zu verleihen, wird die Operation bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf ca. 205° C und darüber, wenn der Zinkoxydzusatz groß war, noch eine kurze Zeit fortgesetzt.

5. Härten von Harzen durch Behandlung derselben mittels Luft oder Sauerstoff.

Andere Verfahren beruhen darauf, daß man Kolophonium bei erhöhter Temperatur mit Luft oder Sauerstoff behandelt. So werden Kolophonium und andere Weichharze für die Verwendung zur Lackfabrikation da-

durch hart gemacht[1]), daß man Sauerstoff oder Luft hindurchleitet durch ein Gemenge des geschmolzenen Harzes mit oder ohne trocknende Öle und mit oder ohne Blei-, Mangan- oder andere Salze der Harzsäuren oder Ölsäuren, Bleiglätte, Mennige, Mangansuperoxyd oder andere Metalloxyde oder -salze, wie Manganborat oder Manganoxalat, oder Platinmohr oder andere trocknende oder oxydierende Mittel. Den Prozeß kann man durch Erhöhung der Temperatur beschleunigen und unter Druck ausführen.

Nach einer anderen Methode[2]) wird z. B. über gepulvertes, in dünner Schichte ausgebreitetes Kolophonium bei allmählich steigender, aber jedenfalls unter dem jeweiligen Schmelzpunkte des Harzes liegender Temperatur so lange Luft geleitet, bis der Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich steigt, wovon man sich durch kleine Proben leicht überzeugen kann. Dieses gehärtete Harz kann direkt wie Kopal oder Bernstein behandelt und benutzt werden, oder es kann der Schmelzpunkt noch weiter erhöht werden, wenn man das Produkt ähnlich wie Bernstein einem Schmelzprozesse unterzieht, von neuem pulvert und den oben angeführten Prozeß wiederholt. Das Verfahren läßt sich nicht nur auf das Kolophonium, die freie Harzsäure, sondern auch auf seine bei der Bereitung von Lacken benutzten, mehr oder weniger gesättigten Verbindungen mit Magnesia, Kalk, Tonerde, Zink, Mangan, Blei, sowie mit Glyzerin, Trauben-, Frucht- und Rohrzucker und deren Mischungen anwenden. Eigentümlich für die gehärteten Harzverbindungen ist ihre wesentlich erhöhte Löslichkeit in Weingeist, die sich namentlich bei den vorher nahezu unlöslichen esterartigen Verbindungen bemerkbar macht. Anstatt die festen Harze zu pulverisieren, kann man dieselben auch

---

[1]) Engl. Pat. 7625 v. 3. IV. 1901.

[2]) Österr. Pat. 4263 v. Eug. u. Max Schaal.

auf andere Weise, wie z. B. durch Peitschen des geschmolzenen Harzes oder durch Zerstäuben mittels eines Luftstromes, in die erforderliche feine Verteilung überführen. Das gehärtete Harz besitzt einen Schmelzpunkt, welcher dem der Kopale oder des Bernsteins nahekommt oder denselben erreicht. Um es für die Lösung in Terpentinöl und fetten Ölen gefügig zu machen, muß es ebenso wie Kopal und Bernstein vorher einem Schmelzprozesse unterworfen werden.

6. Herstellung von Harzsäure- oder Lackestern.

Die Lackester oder Harzsäureester stellt man aus den Harzen der Koniferen (Kolophonium) und anderen Harzen her. Meistens sind diese Ester Verbindungen, welche durch Vereinigung von Säuren mit Alkohol unter Wasserausscheidung gewonnen werden. Zur Überführung in Harzsäureester eignen sich sowohl fertig vorgebildete Harzsäuren als auch künstlich erzeugte Säuren, die man zunächst von den weicheren Anteilen befreit hat. Die Entfernung flüchtigerer oder weicherer Anteile kann stattfinden: 1. durch Destillieren im Vakuum bei 300—350 ° C mit überhitztem Wasserdampf oder im Strome indifferenter Gase; 2. durch Extrahieren der Gemische der Harzsäuren und indifferenten Körper mit Lösungsmitteln, z. B. verdünntem Alkohol. Man kann die Harzsäuren nicht nur mit niedrigeren und höheren Alkoholen, sondern auch mit Kohlehydraten, Phenolen, Naphtholen und ähnlichen aromatischen, hydroxylhaltigen Abkömmlingen unter Wasserabspaltung zu ätherartigen Verbindungen oder echten Harzsäureestern kombinieren. Charakteristisch für die Harzsäureester ist, daß sie in Sodalösung unlöslich sind, während sich die meisten natürlichen Harze in dieser Lösung auflösen.

Die Harzsäureester stellen teils weiche, teils sehr harte, harzartige Körper dar. Um Ester darzustellen

wendet man verschiedene Methoden an. Erstens werden die im Äquivalentverhältnisse gemischten Stoffe auf hohe Temperaturen, mit oder ohne Druck und mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Stoffen (Säuren, sauren Salzen usw.) erhitzt.

Man destilliert z. B. von Kolophonium im Vakuum bis zu 350° C flüchtige Produkte ab, versetzt den vorwiegend aus festen Harzsäuren bestehenden Destillationsrückstand auf 100 Teile mit 17 Teilen Resorzin und erhitzt unter einem Druck von einigen Atmosphären und bei einer Temperatur bis 280° C, bis sich der Druck merklich steigert; nun läßt man den gebildeten Wasserdampf ab und wiederholt das Erhitzen und Ablassen des Dampfes so lange, bis sich die Esterbildung vollzogen hat, was man durch Ausschütteln einer Lösung in Benzin oder Äther mit Soda sofort erkennt. Es können nach diesem Verfahren die meisten Harzsäureester erzeugt werden. Zweitens erhitzt man unter Durchleiten indifferenter Gase zur Beseitigung gebildeten Wassers mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Stoffen. Drittens wird das Gemisch in absolutem Alkohol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet, oder man kocht die Lösung mit sauren Salzen, mit Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Verbindungen. Nach letzterem Verfahren werden z. B. aus festen Petroleumsäuren Ester dargestellt. Schaal erzeugt Mannit- und Zuckerester auf verschiedene Weise. Nach einer von ihm angegebenen Methode setzt man zu 100 Teilen abdestilliertem Kolophonium eine Lösung von 15 Teilen Mannit in 5 Teilen Glyzerin oder eine Lösung von 10 Teilen Mannit in ca. 20 Teilen Eisenessig und schlägt dann das oben unter erstens angeführte Verfahren ein. Es werden hierbei gemischte Ester gebildet.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Harzsäureester befreit man, wenn erforderlich, durch Waschen mit Wasser, Soda u. dgl., auch durch Destillation,

von fremden Beimischungen und destilliert dann im Vakuum ab. Die bei 240—350° C übergehenden Teile werden für sich gesammelt; es sind dies farblose, weichere Ester, welche Mastix, Dammar, Sandarak usw. ersetzen; die zurückbleibenden Ester sind harte Harze, welche Kopal und Bernstein ersetzen. Durch die Destillation im Vakuum werden mithin die Harzsäureester in weichere und härtere harzartige Körper geschieden.

7. Bereitung von Lacken und Firnissen aus Harzsäureestern.

Behufs Bereitung von Lacken und Firnissen verarbeitet man die Harzsäureester nach Art der natürlichen Harze mit ätherischen Ölen (Terpentinöl) oder fetten Ölen (Leinöl usw.), mit Kohlenwasserstoffen (Benzin usw.) oder Alkoholen. Die Lacke erhalten, um sie geschmeidiger zu machen, Zusätze von Paraffin, Palmitin, Wachs, Leinöl u. dgl. Zur Erzielung hellerer Produkte empfiehlt es sich, die Harzsäureester mit Leinöl in geschlossenen Kesseln (bei 300° C) unter Zusatz von einigen Prozenten Hyperoxyden (Blei- oder Baryumhyperoxyd) und Durchtreiben eines indifferenten Gases (Kohlensäure) zu verkochen.

8. Verschiedene Verfahren zur Darstellung von Harzsäureestern.

Um Harzsäureester zu erzeugen, werden auch die ursprünglichen, mithin noch nicht von weicheren Anteilen befreiten Harzsäuren mit Alkoholen oder Phenolen zu Estern vereinigt. In diesem Falle findet erst nach vollzogener Esterbildung die früher erwähnte Scheidung in flüchtigere, ölige Teile und weichere und härtere Harzsäureester mittels Destillation statt. Aus den die Darstellung von Harzsäureestern nach anderen Methoden behandelnden D.R.P.[1]) ist bezüglich der Harzsäuren der

[1]) 75119, 75126, 49441 u. a.

Koniferen (Kolophonium, Fichtenharz, Burgunderharz) zu entnehmen, daß letztere zunächst geschmolzen und ihnen bei einer gewöhnlich 180—210° C betragenden Temperatur Alkohole und alkoholartige Körper langsam zugesetzt werden, wobei man gleichzeitig durch ein partielles Vakuum die entstehenden Wasserdämpfe sofort entfernt. Die Reaktion kann durch die Beigabe von wasserentziehenden Stoffen, unorganischen Säuren, sauren Salzen, z. B. Borsäure, saures schwefelsaures Natrium, erleichtert werden.

Ein harzartiger Körper, den man sofort in der Lackindustrie verwenden kann, läßt sich z. B. erzeugen, indem man Abiëtinsäure (100 Teile) in einer Destillierblase auf 180—210° C erhitzt und in die geschmolzene Masse langsam unter beständigem Umrühren Glyzerin (10 bis 15 Teile) in dünnem Strahle einfließen läßt, während gleichzeitig ein Vakuum von ca. 10 cm erhalten wird. Nach dem Glyzerinzusatz erhöht man die Temperatur bei dem gleichen Druck bis auf 280° C und bis die Verbindung erfolgt ist. Soll der erzielte harzartige Körper härter werden, so unterwirft man ihn behufs Abscheidung weicher Teile noch einer teilweisen Destillation. Auch durch Vereinigung der oben erwähnten Harzsäuren oder deren Gemenge mit äquivalenten Mengen oder mit einem kleinen Überschuß von alkoholartigen Körpern (Glyzerin, Resorzin, Phenol), den Kreosoten, Naphtholen, Traubenzucker usw., sei es für sich oder im Gemisch mit Glyzerin (ca. $^1/_4$—$^1/_2$ Äquivalent), und am besten bei Zusatz von $^1/_2$—2 % wasserentziehender Substanzen, z. B. Borsäure, werden harzartige Körper hergestellt. Um den letzteren einen höheren Grad von Härte zu erteilen, steigert man auch die Temperatur, setzt, wenn die Masse zu dick werden sollte, Leinöl zu und destilliert schließlich, event. unter Mitverwendung indifferenter Gase und Dämpfe, bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck die weicheren Anteile ab.

Gegen Schluß der Destillation werden behufs Erzielung von Produkten, welche für rasch trocknende Lacke verwendbar sind, ½—2 % Mangan- oder Bleiverbindungen (Mangansuperoxyd, Mennige) zugesetzt, und man erhitzt dann bis zu deren Lösung. Die fertigen harzartigen Produkte läßt man auf flachen Blechen erstarren; sie zeigen eine helle Färbung und lösen sich leicht in Terpentinöl, Benzin, Leinöl und Äther, hingegen sind sie in Alkohol wenig löslich. Wegen ihrer chemischen Neutralität bieten sie gegenüber den natürlichen Harzen, als deren Ersatz sie bei der Bereitung von Lacken und Firnissen dienen, noch besondere Vorteile; sie eignen sich namentlich zu solchen technischen Zwecken, bei denen Neutralität und chemische Inaktivität eine Rolle spielen. Man verwendet diese Harzsäureester deshalb zum Schutze und zur Isolierung von Metallen, welche durch die sauer reagierenden natürlichen Harze angegriffen werden.

9. E. Schaal's Methode zur Erzeugung von Hartharzen.

Nach E. Schaal werden Hartharze aus den Harzsäuren der Koniferen (Kolophonium, Fichtenharz und Burgunderharz) hergestellt, indem man sie nach einem Verfahren, das im ganzen als eine sehr gute Kombinierung der oben angegebenen Methoden erscheint, so lange behandelt, bis die Vereinigung zwischen Metalloxydharzsäure und Alkoholharzsäure unter Wasserabspaltung erfolgt ist. Um möglichst neutrale Hartharze zu erzielen, gibt man einen Überschuß des flüssigen Alkohols (Glyzerin, Phenol u. dgl.) bei und verjagt nach stattgefundener Sättigung der Harzsäure durch Erhitzen auf höhere Temperatur den überschüssigen Alkohol, oder es wird, nachdem sich der Alkohol mit den Harzsäuren verbunden hat, ein Überschuß von Metalloxyden zugesetzt und auf ca. 250—310 ° C erhitzt. Als Metall-

verbindungen verwendet man gewöhnlich die Oxyde und Hydroxyde (Hydrate) des Kalziums und der anderen Erdalkalimetalle, des Aluminiums und des Zinks; zu dunkleren Harzprodukten werden die Oxyde und Hydroxyde des Eisens, Mangans, Chroms und Bleies benutzt.

Je nach den Mischungsverhältnissen zwischen den Metalloxyden und Alkoholen besitzt die Harzsäureverbindung wechselnde Eigenschaften. Im allgemeinen werden die Produkte um so beständiger sein, namentlich gegen Feuchtigkeit, Soda usw., je mehr die ätherartigen Verbindungen überwiegen, und um so härter, je mehr die Metallverbindungen vorherrschen.

Kolophonium kann man nach dem Schaal'schen Verfahren härten, indem Kolophonium (100 Teile) auf 180—210 ° C erhitzt und ihm nach und nach Glyzerin (8—10 Teile) unter stetem Umrühren zugesetzt wird; am besten unterstützt man durch ein Vakuum von ca. 10 cm. Später wird die Temperatur je nach Bedarf auf ca. 310 ° C erhöht. Wenn sehr harte Harze erzielt werden sollen, erhöht man auch das Vakuum so weit als möglich behufs Abtrennung weicher Anteile, wobei die Destillation noch durch Zufuhr leichtflüssiger Körper und Gase (Benzin, Terpentinöl, Harzöl; Kohlensäure, Stickstoff) unterstützt werden kann. Zum Schlusse setzt man noch fein gepulverten gebrannten Kalk (3 Teile), welcher mit gleichen oder mehr Teilen Leinöl oder Terpentinöl angerührt wurde, zu und erhitzt bis zur Lösung; alsdann läßt man die Produkte auf flachen Blechen erstarren, oder man verarbeitet dieselben auch sofort zu Lacken und Firnissen.

10. Verfahren zum Erhöhen des Schmelzpunktes der Harze von Gentzsch.

Ein eigenartiges Verfahren, um den Schmelzpunkt von Harzen zu erhöhen, wird von Gentzsch eingeschlagen. In einen geeigneten Kessel *K* (Fig. 32) bringt man das

zu verdickende Harz *Co* und erhitzt es auf ca. 200 ° C. Über dem Kessel befindet sich ein Behälter *B*, der fast ganz mit Wasser gefüllt wird, in welchem die im natürlichen Wasser vorkommenden Salze, wie kohlensaures Kalzium, Magnesium und Eisen, schwefelsaures Kalzium, in der normalen Menge (bis zur Sättigung) oder im Überschuß enthalten sind; Magnesiumhydroxyd befindet sich darin im aufgeschlämmten Zustande. An dem Behälter *B* ist seitlich ein mit einem Regulierhahn *H* ver-

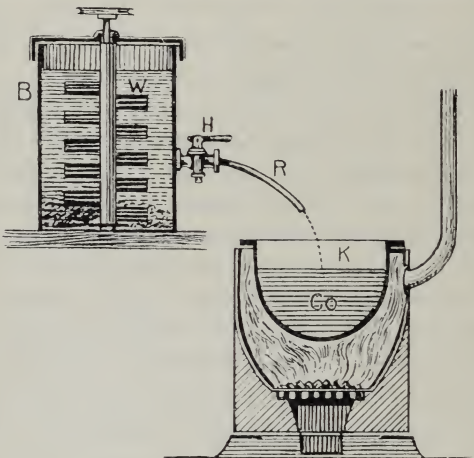


Fig. 32.

sehenes Abzugsrohr *R* angebracht, und im Innern des Behälters befindet sich ein Rührwerk *W*, das entweder mit der Hand oder mittels eines Uhrwerkes in Bewegung gesetzt werden kann. Die in dem Behälter vorhandene Lösung soll man stets in entsprechender Konzentration erhalten. Man bringt die für die Lösung bzw. Aufschlämmung (wegen des unlöslichen Magnesiumhydroxyds) erforderlichen Salze auf den Boden des Behälters und mischt dieselben mit Hilfe des Rührwerkes innig mit dem Wasser; durch das Abzugsrohr zieht man nur die Lösung und feinste Abschlämmung ab, und der Regulier-

hahn *H* wird vorteilhaft so eingestellt, daß man die Flüssigkeit tropfenweise (ohne Bildung eines zusammenhängenden Strahles) dem zu verdickenden Harze zusetzen kann, wobei öfters umgerührt wird.

Die Tropfen der wässerigen Lösung (bzw. Aufschlämmung) verdampfen sofort und werden auch infolge der dem Harze innewohnenden Hitze von 200 ° C teilweise zersetzt, wobei sich das Produkt immer mehr verdickt. Wenn die Masse die gewünschte Dicke erreicht hat, stellt man den Zufluß der Flüssigkeit ab und erhitzt noch eine Zeitlang weiter, um alles überflüssige Wasser sicher zu beseitigen. Bei dem Verfahren von Gentzsch werden die Metallverbindungen in wässeriger Lösung bzw. Aufschlämmung (wie z. B. bei Magnesiumhydroxyd) den Harzen zugeführt, d. h. den letzteren im fein verteilten Zustande beigemengt, während man bei den früher beschriebenen Härtungsmethoden die genannten Verbindungen den Harzen in fester Form beifügt. Durch die Beimischung der im gelösten oder aufgeschlämmten Zustande befindlichen Metallverbindungen soll sich ein gleichmäßigeres Produkt erzielen lassen wie bei dem Zusatz der festen Metalloxyde und Karbonate. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, daß selbst die feinst pulverisierten Zusätze in dem Harze immer kleine Klümpchen bilden.

G. Verwendung von Kolophonium und Harzabfällen zur Bereitung von Kunstkien und Kohlenzündern.

1. Erzeugung von Kunstkien.

Behufs Erzeugung von Kunstkien schmilzt man Kolophonium, Harz, Pech u. dgl. in einer eisernen Pfanne, siebt in die geschmolzene Masse unter Umrühren gebrannten Kalk (ca. 10 %) ein und läßt das Gemenge nach einiger Zeit, wenn sich alles gleichmäßig verteilt hat, in der Ruhe absetzen.

In die klare Harzschmelze werden ganz dünne Holzscheite oder dickere Holzspäne, einer nach dem anderen, eingetaucht; das Harz soll sich dabei stets in dünnflüssigem Zustande befinden, und man muß deshalb das Erwärmen noch einige Zeit fortsetzen. Die Holzscheite werden nach dem Herausnehmen aus dem Harzbade spärlich mit gefärbten Sägespänen bestreut und dann an einer Wand zum Trocknen aufgestellt. Die erforderlichen gefärbten Sägespäne stellt man in der Weise her, daß möglichst entstaubte Späne mit wässerigen Lösungen von Anilinfarben getränkt und nach dem Aufsaugen der Farbstoffe getrocknet werden.

2. Herstellung von Kohlenzündern.

Kohlenzünder werden aus 60 Teilen dunklem amerikanischen Harz und 40 Teilen Holzabfällen, Sägespänen usw. in der Weise hergestellt, daß man das Harz in einem starken eisernen, nach unten spitz zulaufenden Kessel auf 150^0 C erhitzt, bis es eben dünnflüssig wie Wasser ist; dann werden die Holzspäne hinzugegeben, und man rührt noch so lange, bis dieselben gleichmäßig von Harz überzogen sind und wie dünn lackiert aussehen. Die Masse darf nicht klumpig sein, sondern lose; ein Span muß sich von dem anderen lösen, was durch die geeignete Temperatur erreicht wird. Die heiße Masse schaufelt man nun auf eiserne Formen, in welchen durch entsprechende Einkerbungen Tafeln und Stücke zu erzielen sind; man verteilt die Masse gleichmäßig und bearbeitet sie mit einer Handwalze so lange, bis sie eine gewisse Festigkeit angenommen hat. Die Masse wird dann, solange sie noch elastisch ist, aus der Form genommen und auf Trockenbretter gebracht. Wenn die noch zusammenhängenden Tafeln vollkommen erstarrt sind, bricht man sie, den Einkerbungen folgend, in einzelne Tafeln und verpackt sie in Papier.

3. Bereitung von schwarzen und grauen Kohlenzündern nach Thenius.

Nach einem von Thenius angegebenen Verfahren lassen sich graue und schwarze Kohlenzünder (Unterzünder) aus dunklem amerikanischen Kolophonium, Kolophoniumpech, Pechkrammel, dunklem Petroleumsatz, Brauerabfallpech, Petroleumabfallpech, hartem Steinkohlenpech, blauem Mineralöl und Mischungen von trockenen, gesiebten Sägespänen, Steinkohlenstaub, Torfmullpulver mit etwas fein gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) herstellen; letzteres gibt man behufs besserer Verbrennung bei.

Das dunkle Kolophonium wird zuerst in einem mit Rührvorrichtung versehenen, eingemauerten, eisernen Kessel (Mischungskessel) geschmolzen, bis keine wässerigen Dämpfe mehr entweichen; dann setzt man dunklen Petroleumsatz zu, rührt tüchtig um und fügt zuletzt geruchloses blaues Mineralöl bei. Die Operation muß unter einem gut ziehenden Schornstein, welcher sich über dem Schmelzkessel befindet, ausgeführt werden, damit die sich entwickelnden Dämpfe schnell abziehen können. Nachdem die Masse gut abgemischt wurde, setzt man nach und nach ein Gemenge von trockenen, gesiebten Sägespänen, Steinkohlenstaub, Torfmullpulver, fein gepulvertem Mangansuperoxyd und Mineralöl zu, bis die Masse nichts mehr aufnimmt und einen dicken Brei bildet. Es wird eine Probe aus dem Kessel genommen, und man gibt dieselbe auf ein kaltes Blech, wo sie bald erstarren und sich leicht ablösen lassen muß. Dann hebt man das Rührwerk heraus und bringt die Masse schnell auf vorher mit fein gepulvertem Graphit eingeriebene Formen, breitet sie mittels eines heißen Spatels gleichmäßig aus und gibt eine gußeiserne Platte darauf; sodann treibt man den Hebel schnell an. Die überschüssige Masse wird herausgedrückt und abgeschabt; im kalten Zustande pulverisiert man dieselbe und gibt

sie bei einer neuen Schmelzung in den Schmelzkessel. Die übriggebliebene Masse in letzterem muß sogleich herausgenommen werden; auch reinigt man den Kessel sorgfältig, damit bei der nächsten Schmelzung die Masse sich nicht entzündet. Die Pressen werden dann geöffnet und die Unterzünder aus den Formen herausgeklopft. Zu bemerken ist noch, daß man die Formen in eigens angefertigte, auf Preßtischen befindliche Preßkästen bringt, bevor die gußeiserne Platte aufgelegt wird. Um die Zünder in Tafelform zu erhalten, sind die Formen mit Rippen versehen. Bei Verwendung von Petroleumabfallpech und hartem Steinkohlenpech müssen diese Produkte, bevor man sie in das im Schmelzkessel befindliche geschmolzene Harz einträgt, gepulvert werden; auch fügt man sie der Mischung vor dem Zusatz des blauen Mineralöles bei. Sogenannte Pechkrammel, welche bei der Verarbeitung des Scherpeches zurückbleiben, werden in feingemahlenem Zustande der schmelzenden Masse zugesetzt.

H. Erzeugung von Leuchtgas und Ruß aus Kolophonium.

1. Verfahren zur Bereitung von Leuchtgas aus Harz.

Wie schon erwähnt wurde, treten bei der Zersetzung des Harzes in nicht zu hoher Temperatur gewisse Mengen von brennbaren Gasen auf. Nachdem letztere nur wenig Leuchtkraft besitzen, benutzt man dieselben jedoch nicht zu Leuchtzwecken, sondern sie werden gewöhnlich in der Weise verwertet, daß man sie unter eine Feuerung leitet und mit den anderen Brennstoffen verbrennt. Wenn das geschmolzene Harz so rasch als möglich auf einen sehr hohen Wärmegrad, d. i. bis zur Rotglut, erhitzt wird, so entstehen neben brennbaren Gasen nur kleinere Mengen von Harzöl, und es bleibt

bei einer solchen Destillation nur eine verhältnismäßig geringe Menge einer glänzend schwarzen, koksartigen Kohle zurück. Die in letzterem Falle als Hauptprodukt gewonnenen Gase zeichnen sich durch eine so hohe Leuchtkraft aus, daß man bei ungefähr der Hälfte des Gasverbrauches dieselbe Lichtmenge erzielt, wie sie das Steinkohlengas liefert.

Zur Bereitung des Harzgases bedient man sich eines Apparates, der im ganzen jenen Vorrichtungen nachgebildet ist, welche zur Fabrikation des Leuchtgases aus Steinkohlen verwendet werden. Auf dessen Konstruktion kann hier nur teilweise eingegangen werden. Die Einrichtung besteht im wesentlichen aus einem Ofen, über dem sich ein Harzbehälter befindet. Durch die ausgestrahlte Wärme des Ofens wird das Harz (Kolophonium) flüssig gemacht; es fließt dann durch ein Rohr (mit Hahn) in ein Querrohr und gelangt aus letzterem in dünne Rohre, welche es in die einzelnen zylindrischen Retorten führen. Das flüssige Kolophonium verdampft und vergast in den Retorten der ersten und zweiten Reihe, und das Gas zieht dann in die Retorten der dritten Reihe, in welchen es von der noch in ihm enthaltenen Feuchtigkeit vollständig befreit wird. Es ist hier zu bemerken, daß in den Retorten das Kolophonium bis auf den letzten Rest vergast, da es bei seiner Destillation keine Rückstände hinterläßt. Infolgedessen kann man die Destillation ununterbrochen fortsetzen, ohne daß eine Reinigung der Retorten nötig wird. Das vollkommen trockene Gas tritt alsdann in ein gemeinschaftliches Rohr, von dem aus man es direkt in den Gasometer leitet.

Bei einem anderen zur Harzgaserzeugung geeigneten Apparat ist über einem zylinderförmigen Ofen ein geschlossener, mit einer verschraubbaren Öffnung versehener Kessel angebracht, aus welchem ein oben seitlich abzweigendes Abzugrohr abwärts nach einem Kondensator

führt. Durch die Öffnung des Kessels wird das Harz eingetragen, durch das Abzugrohr entweichen die Dämpfe. Im Kondensator liegt an der tiefsten Stelle ein Rohr, durch das man die gebildeten flüssigen Produkte nach einem eigenen Behälter abführt, während durch ein weiteres am Ende des Kondensators angebrachtes Rohr die Gase in die Reinigungsapparate geleitet werden. Ferner befindet sich am Boden des Harzkessels ein Ansatzrohr mit Ventil; letzteres ist an einer durch den Kessel führenden, oben mit Schraubengewinde versehenen Stange angebracht und kann beliebig weit geöffnet werden. Das Ansatzrohr teilt sich unter dem Ventile in 3 oder 4 Arme, die in ein ringförmiges Rohr übergehen, an dessen unterer Seite sich zahlreiche Öffnungen befinden. Bei geöffnetem Ventile tropft aus dem ringförmigen Rohr geschmolzenes Harz in den Ofenraum auf den glühenden Koks hinab und wird zersetzt. Die dampfförmigen Zersetzungsprodukte und die Gase entweichen in das große Verdichtungsrohr (Kondensator); erstere verdichten sich zur Flüssigkeit, letztere strömen durch ein Rohr zu den Reinigungsapparaten. Für Regulierung des Luftzuges und einige andere zweckdienliche Vorrichtungen ist Vorsorge getroffen, so daß bei dem oben im wesentlichen beschriebenen Apparat die besondere Anlage eines Ofens sowie die Anschaffung von Retorten in Wegfall kommen kann. Das Harzgas ist an und für sich von großer Reinheit; es enthält nur eine gewisse Menge Kohlensäure und eine kleine Menge von Essigsäuredämpfen; man beseitigt diese Verunreinigungen dadurch, daß man dasselbe über Kalziumhydroxyd (Kalkhydrat, gelöschter Kalk) leitet. Bei der Vergasung des Harzes gewinnt man immer auch eine gewisse Menge Harzöl. Die Erzeugungskosten des Harzgases lassen sich nach dem Preise des Harzes berechnen; man muß dabei den Wert des Harzöles in Anschlag bringen.

Nach einem neueren Verfahren werden die bei dem

zuerst geschilderten Apparate erforderlichen Retorten mit Eisen- oder Stahldreh- und Hobelspänen angefüllt, wodurch man die Vergasungsfläche in erheblichem Maße vergrößert. Bei den früheren Einrichtungen mußten die flüssigen Harze über glühenden Koks geleitet werden, oder es waren auch andere Konstruktionen erforderlich, um Verdampfung und Vergasung herbeizuführen. Bei der neuen Methode findet infolge der bedeutend vergrößerten Vergasungsfläche eine gründlichere Verdampfung und Vergasung (wie seither) statt; auch wird der Lauf des flüssigen Harzes gehemmt und letzteres mehr verteilt, wodurch eine möglichst rasche und gründliche Verdampfung erfolgt. Etwaige in dem Harze vorhandene und mitgeführte Unreinigkeiten werden von den Spänen zurückgehalten. Das erzielte Gas ist frei von Kohlensäure, und es enthält auch keine schweflige Säure oder andere Verunreinigungen, wie sie im gewöhnlichen Steinkohlengas vorkommen. Es besteht nur aus Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, ein wenig Stickstoff und ca. 10—15 % Kohlenoxyd. Das Leuchtvermögen des Harzgases ist = 140 bei einer Dichte von 0,818, während Steinkohlengas nur ein solches von = 100 bei einer Dichte von 0,659 aufzuweisen hat.

2. Herstellung von Ruß aus Harz und Harzöl.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und können durch Erhitzen bei Sauerstoffzutritt verbrannt werden. Beim Verbrennen entsteht aus dem im organischen Körper enthaltenen Kohlenstoff (C) Kohlensäure, indem sich der Kohlenstoff mit Sauerstoff verbindet ($C + 2\,O = CO_2$), während der in der organischen Substanz enthaltene Wasserstoff (H) Wasser bildet ($H_2 + O = H_2O$); Kohlensäure und Wasser sind die Endprodukte bei einer vollkommenen Verbrennung. Wenn man aber bei der Verbrennung eines organischen Körpers nicht so viel Sauerstoff zu demselben treten läßt, daß

er vollständig verbrennen kann, so wird gewöhnlich nur der Wasserstoff zu Wasser verbrannt; der Kohlenstoff (C) verbrennt nur teilweise, und der Rest desselben scheidet sich in fester Form, d. i. als amorpher Kohlenstoff ab. Der Ruß ist amorpher Kohlenstoff, und er stellt ein ungemein feines tiefschwarzes Pulver dar. Der Weingeist ist eine Verbindung, welcher außer Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch eine gewisse Menge Sauerstoff enthält; er hat die chemische Formel C_2H_6O. Wird Weingeist entzündet, so verbrennt er vollständig zu Kohlensäure und Wasser ($C_2 H_6 O + 6 O = 2 CO_2 + 3 H_2 O$). Bei denjenigen organischen Körpern, welche im Verhältnisse zum Wasserstoff viel mehr Kohlenstoff (wie Alkohol) enthalten (z. B. Terpentinöl, Terpentin, Harz, Harzöl), findet, wenn man sie in offenen Gefäßen an der Luft entzündet, eine unvollkommene Verbrennung statt; sie brennen deshalb mit trüb leuchtenden und stark rußenden Flammen.

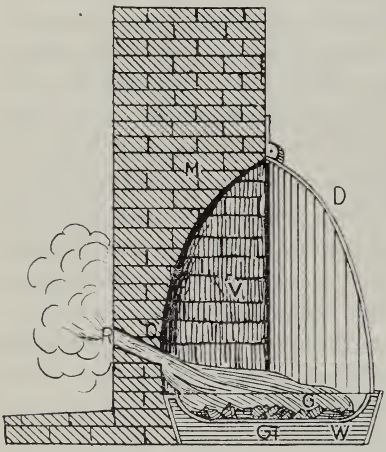


Fig. 33.

Aus Harz (Kolophonium), Pech usw. kann sehr feiner Ruß gewonnen werden; man verbrennt die Materialien zu diesem Behufe unter geringer Luftzufuhr in eigenen Rußöfen (Fig. 33). Von der Einrichtung der letzteren soll hier das Wesentliche erwähnt werden.

In der Mauer *M* der Rußkammer befindet sich eine nischenförmige Vertiefung *V*, welche von einem eisernen Deckel *D* derart überwölbt wird, daß ein Raum von der Form eines halben Eies entsteht. Den Boden dieses

Raumes bildet ein aus Eisen gefertigtes, schüsselförmiges Gefäß G, welches in einem zweiten, ähnlich gestalteten, weiten Gefäß G_1 sitzt, das man beständig mit Wasser W gefüllt erhält, um eine zu starke Erwärmung des in dem oberen Gefäße befindlichen geschmolzenen Harzes zu verhindern. Es würde bei zu starker Erhitzung des Harzes außer der Verbrennung auch eine trockene Destillation stattfinden, und in letzterem Falle wäre der Ruß sehr stark durch die Destillationsprodukte verunreinigt. Die Flamme des bei beschränktem Luftzutritt verbrennenden Harzes schlägt durch die Öffnung O in die Rußkammer R. Unter den Verbrennungsschalen befindet sich ein drehbarer, mit Schiebern behufs Regulierung des Luftzutrittes, der hier erfolgt, versehener Eisendeckel; auch im Schornstein ist ein Registerschieber angebracht, um den Luftzutritt sicher regulieren zu können. Den Deckel D hebt man nur dann ab, wenn frisches Harz nachzufüllen ist. Man muß so viel Luft zutreten lassen, daß auch das entstehende Harzöl verbrannt wird. Es läßt sich dies daran erkennen, daß von dem brennenden Harze eine qualmende trübrote Flamme aufsteigt, welche gerade bis zu der Öffnung reicht, durch welche die Verbrennungsprodukte, Ruß und Feuergase, in die Rußkammer ziehen. Um die Verbrennung in den Verbrennungsschalen richtig beurteilen zu können, hat man in dem drehbaren Eisendeckel eine kreisrunde Öffnung angebracht, welche durch eine farblose Glimmerplatte geschlossen ist.

Zur Bereitung von feinem Ruß verwendet man auch Harzöl. Letzteres wird in eigenartig konstruierten Apparaten verbrannt. Nachdem das Öl in einem Kessel vorgewärmt wurde, gelangt es in ein unter dem Kessel angebrachtes kuppelförmiges Gefäß, das vorn einen mit einem Deckel luftdicht verschließbaren Ansatz und seitlich ein Ansatzrohr für die Verbrennungsprodukte, welche in die Rußkammer abgeführt werden, besitzt. Der Boden

des Gefäßes ist mit einer Anzahl schüsselförmiger Vertiefungen versehen, in welche mittels eines ringförmigen, mit kleinen Öffnungen ausgestatteten Rohres Harzöl in Tropfenform fließen kann. Das Öl gelangt durch Heben eines am Boden des Kessels angebrachten Ventiles zunächst in ein senkrechtes und dann in das ringförmige Rohr. Unter dem kuppelförmigen Gefäß ist die Feuerung. Nach Entzündung des Feuerungsmaterials kommt der eiserne Boden (mit den Vertiefungen) des Gefäßes in's Glühen, und auf diesen tropft das Öl und wird zersetzt; jeder Tropfen muß vollständig verbrennen, bevor der nächste in die schüsselförmige Vertiefung fällt. Für Regulierung des Luftzutrittes in das kuppelförmige Gefäß sind Einrichtungen vorhanden. Der sich bildende Ruß zieht in anstoßende Kammern und setzt sich in diesen je nach seiner Feinheit und Schwere ab. Man trennt nach dem Auskühlen der Kammern den fertigen Ruß durch Absieben von den etwa vorhandenen Verunreinigungen.

I. Verwendung des Kolophoniums als Verfälschungs- und Verbilligungsmittel für verschiedene Produkte; ferner Benutzung desselben zur Bereitung verschiedener Artikel.

1. Kolophonium als Verbilligungs- und Verfälschungsmittel im allgemeinen.

Wegen ihrer verhältnismäßig leichten Schmelzbarkeit (120 ° C) und ihrer hellen Färbung (weingelb bis farblos) benutzt man die besten Kolophoniumsorten häufig als Verbilligungs- und Verfälschungsmittel der verschiedensten Substanzen. Sehr zustatten kommt hierbei dem Kolophonium die Eigenschaft, sich im geschmolzenen Zustande mit fetten Ölen, Fetten, Wachs und anderen Harzen mischen zu lassen.

Das Kolophonium wird nicht selten zur Ver-

fälschung des Schellacks (namentlich der geringeren Sorten) verwendet; man fügt letzteren schon im Produktionslande einen gewissen Zusatz von Kolophonium bei. Übrigens wird Schellackersatz in neuerer Zeit durch Behandlung einer Lösung der Alkalisulfonsalze des Harzöles mit einer Säure oder einem löslichen Salze der Erdalkalien oder eines Metalles in Form einer gummiartigen, harten, weißen, durchscheinenden Substanz gewonnen; letztere ist in Alkohol und anderen Lösungsmitteln löslich, aber in Alkalien unlöslich. Auch nach anderen Methoden stellt man Ersatzmittel für Schelllack dar.

Das Kolophonium verwendet man ferner zur Erzeugung von künstlichem Sandarak (spanischer Sandarak); dieses Kunstprodukt besitzt sogar die Körner- und Tränenform des echten Sandaraks.

Minderwertige Kopalsorten, Dammar usw. kommen nicht selten mit feinem Kolophoniumpulver vermengt vor.

2. Sogenannter Leinölersatz.

Smith-Cleveland versuchte ein Ersatzmittel für Leinöl durch Erhitzen von Kolophonium (Fichtenharz) mit konzentrierter Schwefelsäure und Vermischung des hierdurch erhaltenen Produktes mit Petroleum oder Mineralöl herzustellen.

Behufs Erzeugung von Leinölersatz werden nach einer anderen Methode 10 kg Kolophonium, 2 kg kristallisierte Soda und 5 l Wasser gemischt und zum Schmelzen erwärmt; alsdann setzt man 25 l Wasser mit 2,5 g Salmiakgeist zu und mischt tüchtig durch. Man kann mit dem so erhaltenen Produkt Farben anreiben; ein Zusatz von Leinöl oder Terpentinöl ist nicht erforderlich. Die mittels dieses Ölersatzes angeriebenen Farben lassen sich zu Anstrichen verwenden, welche leicht und schnell trocknen und sich gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähig zeigen.

3. Schwefelhaltige Harze.

Es wurden auch schwefelhaltige Harze, welche bei der Fabrikation von Lacken und Anstrichmitteln Verwendung finden können, durch Beimischung von Chlorschwefel und Toluol zu einer Lösung von Kolophonium in Toluol und Eindicken des Gemenges erzeugt.

Nach Valenta kann künstlicher Asphalt dadurch hergestellt werden, daß man gewöhnliches Kolophonium in einem Tiegel schmilzt und in das geschmolzene Harz Schwefel einträgt; es entsteht hierbei eine klare Masse. Beim Erhitzen der letzteren auf 250 ° C bleibt im Tiegel ein fast schwarzes, schwefelhaltiges, pechartiges Harz zurück, dessen Eigenschaften denen des syrischen Asphaltes sehr ähnlich sind. Das Harz ist in Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Die braun gefärbte Benzollösung hinterläßt, in dünnen Schichten auf Glas ausgegossen, beim Eintrocknen eine feste Lackschichte, welche eine auffallende Lichtempfindlichkeit zeigt, und zwar ungefähr in demselben Maße wie syrischer Asphalt, den man bekanntlich in der Photographie zu heliographischen Metallätzungen verwendet.

4. Kolophoniumzusatz zu Balsamen, Lederschmieren und Bodenwichsen.

Mitunter fügt man Kolophonium verschiedenen technisch und medizinisch verwendeten Balsamen bei. Bienenwachs, Ceresin und Vaseline enthalten nicht selten Kolophonium. Der Verbilligung halber setzt man auch zu den aus Wachs, Ceresin usw. bereiteten Lederschmieren, Bodenwichsen u. dgl. Kolophonium. So wird z. B. Maschinenriemenschmiere durch Zusammenschmelzen von 36 Gewichtsteilen Kolophonium, 7,5 Teilen Ceresin, 12 Teilen Rizinusöl und 20 Teilen rohem Wollfett erzeugt. Ein als Fußbodenwachs verwendbares Produkt kann man durch Zusammenschmelzen von 25 Teilen

klarem Kolophonium, 50 Teilen trockenem Paraffin, $2^1/_2$ Teilen Talg und $^1/_2$ Teil Karnaubawachs unter Zusatz von etwas Gummigutt, behufs Erzielung einer hellgelben Färbung, herstellen.

5. Verwendung des Kolophoniums zur Bereitung verschiedener in den Gewerben und in der Obstbaumzucht benutzter Kompositionen.

Zum Steifen und Schlüpfrigmachen des zur Herstellung von Lederarbeiten dienenden Nähfadens eignen sich Präparate, welche man durch Zusammenschmelzen von 10—15 Teilen hellem Kolophonium mit 10 Teilen gelbem Wachs darstellt. Fett darf zu solchen Kompositionen — Wachspeche genannt — nicht benutzt werden, da es auf dem Leder leicht dunkle Flecke hervorrufen würde.

Kolophonium (Fichtenharz) wird auch zur Erzeugung von Raupenleim verwendet; man erhält einen solchen z. B. nach folgender Vorschrift: 5 Teile Rüböl und 2 Teile Schweinefett werden zusammen gekocht, ferner je 1 Teil dicker Terpentin und Kolophonium zusammengeschmolzen und unter Umrühren dem ersten Gemenge zugesetzt.

Brumataleim, zum Schutze der Obstbäume gegen Raupen, kann nach folgenden Vorschriften hergestellt werden: a) Man schmilzt 1 kg amerikanisches Harz und 700 g Schweinefett; sodann werden 660 g fettes Lorbeeröl beigemengt. b) Es werden 50 Teile Holzteer in einem eisernen Gefäße mit 100 Teilen Kolophonium so lange erhitzt, bis letzteres geschmolzen ist; dann fügt man 25 Teile Tran und schließlich 100 Teile ordinäre Seife zu. Mit der Masse werden die Stämme der Obstbäume bestrichen und auch zwischen den Bäumen Papierbogen aufgehängt, welche man mit der Komposition bestrichen hat.

Der Neßler'sche Raupenleim besteht aus je 5 Teilen Kolophonium und Fichtenharz, je 2 Teilen Stearinöl und Schweineschmalz und 1 Teil venetianischem Terpentin.

Baumwachs stellt man aus Harz, Terpentin, Fetten und Ölen, Wachsarten, teils in Weingeist, Terpentinöl und Benzin gelöst, her. Mitunter werden auch die erstgenannten Materialien mittels Kalk verseift. Das Baumwachs gebraucht man zum Decken von Wunden und Wundstellen an Bäumen; es wird zu diesem Behufe entweder direkt oder auf Stoff aufgetragen verwendet. Das Baumwachs muß sich leicht auftragen lassen und gegen Hitze und Kälte widerstandsfähig sein; ferner darf es nicht eintrocknen und brüchig hart werden. Man kann nach folgenden Vorschriften Baumwachs erzeugen: 1. 36 Teile gelbes Wachs, 125 Teile Fichtenharz, 18 Teile Talg und 12 Teile Terpentin werden geschmolzen, hierauf in Formen gegossen und ausgerollt. 2. 4 Teile gelbes Wachs, 2 Teile Harz und 1 Teil Terpentin schmilzt man zusammen, läßt etwas erkalten und rollt auf einer Steinplatte zu Stangen aus.

Zur Bereitung von Fliegenleim benutzt man helles Harz mit Zusatz von Rüböl, Kottonöl, Erdnußöl u. dgl.; als Witterung dient Honig, Zucker oder ein wenig Anisöl. Durch Beigabe von starker Pfefferabkochung, Quassiaextrakt oder Brechweinstein zum Honig wird ein schnelles Absterben bewirkt. Eine geeignete Komposition erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Harz mit 1 Teil Öl. Behufs Erzeugung von Fliegen-Harzpapier werden zunächst 2 Teile Kolophonium mit je 1 Teil Leinöl und bräunlichem, durchsichtigem Terpentin zusammengeschmolzen; alsdann trägt man die noch warme Masse mittels eines Pinsels auf Ceresinpapier gleichmäßig auf, wobei ein fingerbreiter Rand freigelassen wird. Ein zweiter Arbeiter bedeckt jeden frisch bestrichenen Bogen mit einem

zweiten unbestrichenen. Klebendes Fliegenpapier erhält man auch durch Bestreichen von Pergament oder alaunhaltigem Papier mit Fliegenleim, welcher nach folgenden Vorschriften bereitet wurde: 1. Kolophonium 55 Teile, Leinöl 35 Teile, Honig 10 Teile; 2. Kolophonium 65 Teile, Rizinusöl 35 Teile; 3. Kolophonium 50 Teile, Rizinusöl 34 Teile, Glyzerin 16 Teile. Man streicht den Leim in warmflüssigem Zustande mittels eines Pinsels auf das Papier auf.

Kolophonium benutzt man bekanntlich als Geigenharz; letzteres soll völlig wasserfrei, hart und doch nicht spröde sein. Man kann die Konsistenz des Kolophoniums durch Dammarzusatz erhöhen und die Feuchtigkeit aus demselben durch Erwärmen entfernen.

Ein gutes Geigenharz wird nach folgender Vorschrift hergestellt: 10 Teile Dammar schmilzt man auf freiem Feuer oder im Wasserbade und erhitzt dann vorsichtig so lange, als die Masse schäumt. Hierauf werden 90 Teile möglichst farbloses Kolophonium zugesetzt und auch geschmolzen. Man setzt nun das Gefäß mit den geschmolzenen Harzen ins Dampfbad (Wasserbad), beläßt es auf diesem unter Umrühren der Masse eine halbe Stunde lang, seiht die Mischung durch und gießt sie in 2—3 Zentimeter dicke Tafeln aus.

Harz und Terpentin können auch als Rostschutzmittel verwendet werden. Man benutzt das Harz (Terpentin) in Mischung mit Fetten, Ölen, Wachsarten oder in Lösung mit Terpentinöl usw. unter Zusatz von fettem Öl. So ist z. B. Rust Preventive Composition (Jones, Sheffield) eine Mischung aus Terpentin, Wachs und Fett mit einer geringen Menge Eisenoxyd.

Faßpech zum Abdichten der Fässer in Brauereien erzeugt man durch Zusammenschmelzen von Harz, Talg und Wachsarten. Eine brauchbare Masse wird aus 100 Teilen Kolophonium und 2—3 Teilen Fett hergestellt.

Zur Fässerimprägnierung kann man sich auch einer Masse bedienen, welche durch Vermischen einer Lösung von 4 kg Kolophonium in 8 kg Benzin mit einem Zusatz von 4 kg Paraffin und 2 kg Schlemmkreide hergestellt wurde.

Zum Auskitten von Fugen, Ästen und Löchern in hölzernen Gegenständen eignet sich Kolophoniumkitt, welcher sehr hart wird und auch der Nässe und der Wärme widersteht. Man bereitet solchen Kitt nach folgender Vorschrift: 4 kg gelbes Wachs und 2 kg Kolophonium werden in einem Gefäße zusammengeschmolzen und der Mischung unter Umrühren 4 kg feingepulverter, gebrannter Ocker beigefügt. Die Masse gießt man in noch heißem Zustande in die zu verkittenden Löcher und Fugen.

Von anderen Kitten dürfte hier ein Kitt für Messerhefte anzuführen sein; zu dessen Bereitung schmilzt man 600 g Kolophonium und fügt 150 g Schwefel und 250 g Eisenfeile bei. Diese Mischung wird heiß in die erwärmte Messerhülse gegossen und in die letztere das erwärmte Messerheft hineingeschoben.

Fackelpech wird in der Weise hergestellt, daß man zunächst 10 kg amerikanisches Harz schmilzt und anderseits 100 g Kienruß mit 2 kg Harzöl anreibt; sodann wird letztere Mischung dem geschmolzenen Harze zugesetzt. Man taucht die mit Werg verarbeiteten Fackeln in die Komposition.

Harz (Kolophonium) und Pech werden auch mit Vorteil zur Herstellung von Anstrichen, durch die man z. B. Giebelmauern der Wetterseite gegen Feuchtigkeit schützen kann, verwendet. Es werden zu diesem Zwecke 25 Teile Pech und 15 Teile Harz geschmolzen und dann unter Umrühren 3 Teile Engelrot und 6 Teile Ziegelmehl beigemengt; alsdann fügt man der Mischung etwa ein Viertel ihres Volumens Terpentinöl bei, so daß die Masse strichrecht wird;

letztere trägt man mittels eines Pinsels so dünn als möglich auf.

Eine *Anstrich- und Isoliermasse* erhält man nach Robson dadurch, daß Harzpech mit reinem Mineralwachs und reinem Fett oder Öl, welches dick genug ist, um der Masse eine gute Haltbarkeit zu verleihen, gemischt wird. Die so hergestellte Anstrichmasse kann man entweder direkt auf Metallflächen auftragen, oder es kann mittels derselben, während sie sich noch in heißem Zustande befindet, zunächst Papier, Filz oder ein ähnliches biegsames Material entsprechend bestrichen und letzteres mit der bestrichenen Seite auf die gegen Feuchtigkeit zu schützenden Gegenstände gelegt werden.

Kolophonium läßt sich beim *Löten* benutzen. So werden behufs Erzeugung von englischem *Lötfett* je 5 Teile Kolophonium und Talg zusammengeschmolzen, und dann setzt man 1 Teil fein gepulverten Salmiak zu.

Auch Ammoniakseife, welche man durch Vermischen von fein gepulvertem Kolophonium mit starker Ammoniakflüssigkeit erhält, eignet sich als *Lötmittelersatz*. Von dieser Seife bleibt nach dem Löten an der Lötstelle nur das fein verteilte Harz zurück. Man kann dieses Lötverfahren besonders gut beim Zusammenlöten von Kupferdrähten für elektrische Leitungen gebrauchen, da das Harz gleichzeitig als Isolator dient.

In gepulvertem Zustande kann man Kolophonium u. a. für *Ätzzwecke* verwenden. Um ein für letztere brauchbares Harzpulver zu erhalten, werden 100 g Kolophonium geschmolzen und allmählich unter Umrühren 300 g Schellack und 50 g Asphalt zugesetzt. Die geschmolzene Masse gießt man in kaltes Wasser, worauf man sie trocknet und pulverisiert. Durch den Schellackzusatz wird dieses Harzpulver sehr widerstandsfähig gegen Säuren.

Lötpulver für englischen *Gußstahl* erhält man nach folgender Vorschrift: 61 Teile Borax, 52 Teile Blut-

laugensalz, 17 Teile Salmiak und 5 Teile Kolophonium. Borax und Salmiak werden zusammen erhitzt, bis beide Salze im Kristallwasser des Borax geschmolzen sind; man erhitzt so lange, bis Gleichmäßigkeit erzielt ist. Nach dem Erkalten wird diese Salzmasse gepulvert und dann mit dem gepulverten Blutlaugensalz und dem Kolophoniumpulver gemengt.

Das Kolophonium findet auch bei der Bereitung des Bleichmittels „Ozonin“ Verwendung. Um letzteres darzustellen, werden 125 Teile Kolophonium (Harz) in 200 Teilen Terpentinöl aufgelöst, und dieser Lösung setzt man dann eine solche von 25 Teilen Kaliumhydroxyd oder Ätzkali in 40 Teilen Wasser und weiter noch 90 Teile Wasserstoffsuperoxyd zu. Die erhaltene Gallerte wird, dem Tageslichte ausgesetzt, in 2—3 Tagen flüssig und klar.

Sachregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Dr. MAX JÄNECKE, Verlagsbuchhandlung, HANNOVER

VERZEICHNIS

der

BIBLIOTHEK DER GESAMTEN TECHNIK

sowie anderer

TECHNISCHER WERKE

Ausgegeben im Frühjahr 1909

Spezialprospekte gratis und franko

Ich bitte dieses Verzeichnis zirkulieren zu lassen

Bestellzettel befindet sich auf Seite 24

Abwässer. Reinigung und Beseitigung städtischer und gewerblicher Abwässer. Von Direktor A. Reich. (Bibl. Techn. 55.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Acetylen. Das Acetylen. Von Prof. Dr. Karl Scheel. (Bibl. Techn. 44.) Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20), geb. M. 1.40 (Kr. 1.68).

Akkumulatoren. Theorie und Konstruktion der Akkumulatoren. Von Obering. Dr. L. Lucas. Brosch. M. 3.80 (Kr. 4.56), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).

Anilinfarben. Erfahrungen eines Betriebsleiters. Von Dr. Johann Walter. 2. Ausgabe von: Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation. Mit 116 Abbildungen, 12 Tafeln und Sachregister. Brosch. M. 21.— (Kr. 25.20), geb. M. 22.— (Kr. 26.40).

Anstriche, technische. Technische Anstriche. Von Hugo Hillig. (Bibl. Techn. 34.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).

Arzneimittel. Arzneimittel. Von Dr. W. Gössling. (Bibl. Techn. 122.) Kart. M. 3.40 (Kr. 4.08).

Asphalt. Die Asphalt- und Teerindustrie. Von Chemiker W. Friese. (Bibl. Techn. 31.) Brosch. M. 5.— (Kr. 6.—), geb. M. 5.40 (Kr. 6.48).

Asynchronmotoren s. Elektrische Maschinen.

Aufbereitung. Aufbereitung von Erzen und Kohle. Von Dr.-Ing. F. Freise, Bergingenieur. (Bibl. Techn. 37.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Aufzüge. Die elektrischen Druckknopfsteuerungen für Aufzüge. Von A. Genzmer. Mit 180 Abbildungen. Brosch. M. 5.— (Kr. 6.—), geb. M. 6.— (Kr. 7.20).

Elektrisch betriebene Aufzüge, ihr Wesen, Anlage und Betrieb. Mit einem Anhang: Polizeivorschriften und Gebührenordnung. Von P. Schwehm, Zivilingen. Mit 34 Abbild. Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Ausbau. Die Arbeiten des inneren Ausbaues. Treppen, Türen, Fenster, Läden, Beschläge. Von Architekt Prof. B. Milde. (Bibl. Techn. 130.) Kart. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Automobile. Entwerfen und Berechnen von Kraftwagen. Band I: Das Wagengestell. Von Ingenieur Ernst Valentin und Dr. Fritz Huth. Mit 136 Abbildungen. Brosch. M. 4.80 (Kr. 5.76), geb. M. 5.60 (Kr. 6.72).

Bäckerei. Bäckerei. Von Georg Wolf. (Bibl. Techn. 35.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Müllerei und Bäckerei. Von Dr. A. Maurizio, Prof. an der Techn. Hochschule zu Lemberg. Geh. M. 1.50 (Kr. 1.80), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Bandweberei. Die Bandweberei (Bandwirkerei). Von Otto Both, Fachlehrer an der Kgl. höheren Fachschule für Textilindustrie in Barmen. (Bibl. Techn. 54.) Brosch. M. 3.20 (Kr. 3.84), geb. M. 3.60 (Kr. 4.32).

Bauführung. Bauführung. Von Oberlehrer P. Nantke. (Bibl. Techn. 98.) Brosch. M. 1.40 (Kr. 1.80), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Baugewerbe. Meisterprüfungen für das Baugewerbe (Maurer — Zimmerer — Steinmetze). Von Prof. W. Miller. (Bibl. Techn. 21.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1 44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).

Hebezeuge für das Baugewerbe und für Ingenieurbauten. Von Dipl.-Ing. H. Wettich. (Bibl. Techn. 129.) Kart. ca. M. 3.60 (Kr. 4.32).

Die Bedeutung des Bürgerlichen Gesetzbuches für das Bauwesen. Von Heinrich Eucken, Assessor beim Rate zu Dresden. Mit wörtlichem Abdruck der hauptsächlich in Betracht kommenden Gesetzesstellen. Brosch. M. —.75 (Kr. —.90).

Baukonstruktion. Baukonstruktion. Von H. Feldmann, Architekt und Kgl. Oberlehrer. I. Band: Konstruktionselemente in Stein, Holz und Eisen. (Bibl. Techn. 60.) Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20), geb. M. 1.40 (Kr. 1.68)

Dasselbe. II. Band: Die Gebäudemauern. (Bibl. Techn. 63.) Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20), geb. M. 1.40 (Kr. 1.68).

Baukonstruktion.
Baukonstruktion. Von H. Feldmann. III. Band: Die massiven und Holzbalkendecken. (Bibl. Techn. 119.) Kart. M. 3.60 (Kr. 4.32).
Bausteine s. Gesteinskunde.
Natürliche Bausteine. Von Dr. Axel Schmidt. (Bibl. Techn. 76.) Brosch. M. 2.40 (Kr. 2.88), geb. M. 2.80 (Kr. 3.36).
Baustoffe. Die Baustoffe. Von Dipl.-Ing. Dr. C. A. Wagner. (Bibl. Techn. 83.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).
Bautischlerei s. Tischlerei.
Bauveranschlagen. Veranschlagen von Hochbauten. Von Architekt Fritz Schrader. (Bibl. Techn. 87.) Brosch. M. 3.60 (Kr. 4.32), geb. M. 4.— (Kr. 4.80).
Benzinmotoren s. Verbrennungskraftmaschinen.
Bergwesen s. Aufbereitung. — Grubenausbau. — Kohlenbergwerke. — Wetterwirtschaft.
Die Gewinnung der nutzbaren Mineralien von den Lagerstätten. Von Bergschuldirektor a. D. A. Dittmarsch. (Bibl. Techn. 58.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).
Das Rettungswesen im Bergbau. Von J. K. Richard Penkert, Wettersteiger. (Bibl. Techn. 4.) Brosch. M. —.60 (Kr. —.72), geb. M. —.90 (Kr. 1.08).
Bernstein s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.
Betriebsleitung. Erfahrungen eines Betriebsleiters. Von Dr. Johann Walter. Mit 116 Abbildungen im Text und auf 12 Tafeln. Brosch. M. 21.— (Kr. 25.20), geb. M. 22.— (Kr. 26.40).
Bier s. Brauerei.
Blitzschutz s. Elektrische Licht- und Kraftanlagen.
Branntwein s. Brennerei.
Brauerei. Brauerei. Von Dr. P. Bauer, Vorstand der Versuchsstation der Brauerei Haase in Breslau. Geh. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.50 (Kr. 1.80).
Die Bierbrauerei. Von Direktor Franz Chodounsky. (Bibl. Techn. 128.) Kart. ca. M. 4.80 (Kr. 5.76).
Braunkohlenteerprodukte. Die Braunkohlenteerprodukte und das Oelgas. Von Direktor Dr. W. Scheithauer. (Bibl. Techn. 16.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Bremerhaven s. Hafenanlagen.
Brennerei. Brennerei. Von Dr. A. Clufs, o. ö. Prof. für chemische Technologie an der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien. Geh. M. 1 80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.10 (Kr. 2.52).
Brennöfen. Die Brennöfen für Tonwaren, Kalk, Magnesit, Zement u. dgl. mit besonderer Berücksichtigung der Gasbrennöfen. Von Ernst Schmatolla, dipl. Hütten-Ingenieur, Konstrukteur industrieller Feuerungsanlagen. 2. Aufl. Mit 140 Zeichnungen. Ca. M. 5.50 (Kr. 6.60).
Brennstoffe. Die Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel, ihre Wirtschaftlichkeit und Kontrolle. Von A. Dosch, Ingenieur. Brosch. M. 12.50 (Kr. 15.—), geb. M. 13.50 (Kr. 16.20).
Brennstoffverschwendung s. Rauchplage.
Brücken. Brücken aus Holz. Von Ingenieur Prof. G. Koll, Kgl. Oberlehrer. (Bibl. Techn. 78.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Brücken aus Stein. Von Ingenieur Prof. G. Koll. (Bibl. Techn. 97.) Brosch. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Die Franz Josef-Brücke zu Budapest. Von Julius Seefehlner, techn. Direktor der Kgl. ungar. Staats-Maschinenfabrik zu Budapest. Mit 13 Textabbildungen und 6 lithographischen Tafeln. Sonderabdruck aus der Zeitschrift für Architektur und Ingenieurwesen. Brosch. M. 5.— (Kr. 6.—).

Brücken.
Konstruktion neuerer deutscher Brückenbauten. Von A. Rieppel, Direktor der Maschinenbau-A.-G. Nürnberg. Mit Textabbildungen und 2 Tafeln. Sonderabdruck aus der Zeitschrift für Architektur und Ingenieurwesen. Brosch. M. 1.50 (Kr. 1.80).
Buchführung. Die kaufmännische Fabrikbetriebsbuchführung und -Verwaltung. Von G. Rudolphi. (Bibl. Techn. 5.) Brosch. M. —.60 (Kr. —.72), geb. M. —.90 (Kr. 1.08).
Chemie s. Elektrochemie.
Grundrifs der Chemie für Techniker. Von Dozent Dr. H. Hahn. (Bibl. Techn. 117.) Kart. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Chemische Aequivalenztabellen für die Praxis zur schnellen Ermittlung der Beziehungen zwischen Ausgangsmaterial und Produkt für Chemiker, Techniker und Fabrikanten. Von A. Gimbel und K. Almenräder, Drs. phil. Geb. M. 3.— (Kr. 3.60).
— anorganische. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von Dr. H. Hildebrandt, Lehrer der Experimental-Chemie u. chemischen Technologie an der kgl. Hüttenschule zu Duisburg. Mit 103 Figuren im Text. Geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
— physikalische. Elemente der physikalischen Chemie. Von Dr. J. Brode. (Bibl. Techn. 30.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Chemische Laboratorien. Laboratoriumstechnik. Von Chemiker O. Bender. (Bibl. Techn. 108.) Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.— (Kr. 3.60).
Chemische Technologie. Lehrbuch der chemischen Technologie. Von Dr. H. Ost, Prof. d. techn. Chemie a. d. Techn. Hochschule zu Hannover. 6. umgearb. Aufl. Brosch. M. 15.— (Kr. 18.—), geb. M. 16.— (Kr. 19.20).
Die Betriebsmittel der chemischen Technik. Von Dr. Gustav Rauter, unter Mitwirkung von Maschinen-Ing. H. Schwanecke. Mit 617 Abbildungen im Text und auf 14 Tafeln. Brosch. M. 13.— (Kr. 15.60), geb. M. 14.— (Kr. 16.80).
Erfahrungen eines Betriebsleiters. Von Dr. Johann Walter. Mit 116 Abbild. im Text und auf 12 Tafeln. Brosch. M. 21.— (Kr. 25.20), geb. M. 22.— (Kr. 26.40).
Dampferzeugung. Untersuchung der Dampferzeugungsanlagen auf ihre Wirtschaftlichkeit und Vorschläge zu deren Erhöhung. Von Oberingenieur P. Koch. (Bibl. Techn. 29.) Brosch. M. 2.40 (Kr. 2.88), geb. M. 2.80 (Kr. 3.36).
Dampfkessel. Die Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel, ihre Wirtschaftlichkeit und Kontrolle. Von A. Dosch, Ingenieur. Brosch. M. 12.50 (Kr. 15.—), geb. M. 13.50 (Kr. 16.20).
Betrieb und Wartung der Dampfkessel. Von Ingenieur A. Dosch. (Bibl. Techn. 124.) Kart. ca. M. 3.— (Kr. 3.60).
Handbuch zur Berechnung der Feuerungen, Dampfkessel, Vorwärmer, Ueberhitzer, Warmwasser-Erzeuger, Kaloritere, Reservoire usw. Von Ed. Braufs, Ing. 4. Aufl. (Bibl. Techn. 17.) Geb. M. 2.— (Kr. 2.40).
Die Feuerungen der Dampfkessel. Von Ingenieur A. Dosch. (Bibl. Techn. 8.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Dampfturbinen. Die Dampfturbinen. Ihre Theorie, Konstruktion und Betrieb. Mit 150 Abbildungen. Von Ingenieur Hans Wagner. Geb. M. 8.— (Kr. 9.60).
Die Dampfturbine als Schiffsmaschine. Von H. Wilda. Mit 19 Abbildungen. Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20).
Decken. Baukonstruktion. Von Architekt H. Feldmann. III. Band: Die massiven und Holzbalkendecken. (Bibl. Techn. 119.) Kart. M. 3.60 (Kr. 4.32).

Elektrische Schalttafeln.
Entwurf von Schaltungen und Schaltapparaten (Schaltungstheorie). Von Professor Robert Edler. Erster Band. Mit 186 Abbildungen. Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.80 (Kr. 8.16).
Stromverteilungssystem und Berechnung elektrischer Leitungen. Von Dipl.-Ing. Ph. Häfner. Brosch. M. 8.— (Kr. 9.60), geb. M. 8.60 Kr. 10.32).
Elektrische Traktion s. Elektrische Bahnen.
Elektrizitätswerke. Projektierung von Elektrizitätswerken. Von Ziviling. Fritz Hoppe. Brosch. M. 3.80 (Kr. 4 56), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).
Elektrizitätszähler. Konstruktion und Prüfung der Elektrizitätszähler. Von A. Königswerther, Oberingenieur. Mit 362 Abbild. Geb. M. 9.— (Kr. 10.80).
Elektrochemie. Elektrochemie. Von Patentanwalt Dr. P. Ferchland. (Bibl. Techn. 85.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Elektrotechnik. Die Elektrotechnik. Von Dipl.-Ing. K. Laudien. (Bibl. Techn. 88.) Brosch. M. 3.60 (Kr. 4.32), geb. M. 4.— (Kr. 4.80).
Grundrifs der Elektrotechnik. Herausgegeben von Alex. Königswerther. 12 Bände.
Physikalische Grundlagen der Gleich- und Wechselstromtechnik. Von Oberingen. Alex. Königswerther. Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Die Elektrizität in der Landwirtschaft. Von Ing. W. Fuhrmann. (Bibl. Techn. 126.) Kart. ca. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Elektrotechnische Mefskunde. Elektrotechnische Mefskunde, zugleich Leitfaden für das elektrotechnische Praktikum. Von Oberingen. Alex. Königswerther. Brosch. M. 4.20 (Kr. 5.04), geb. M. 4.80 (Kr. 5.76).
Elfenbein s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.
Entstaubung. Lüftung und Entstaubung. Von Maschineningenieur H. K. Schwanecke. (Bibl. Techn. 84.) Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.40 (Kr. 7.68).
Entwässerung s. Wasseranlagen.
Die Entwässerung der Städte. Von Direktor A. Reich. (Bibl. Techn. 79.) Brosch. M. 2.— (Kr. 2 40), geb. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Erdbau. Der Erdbau. Von Direktor A. Reich. (Bibl. Techn. 56.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Erze s. Aufbereitung.
Fabrikbauten. Fabrikbauten. Von Zivilingenieur R. Lots. (Bibl. Techn. 65.) Brosch. M. 3.20 (Kr. 3.84), geb. M. 3.60 (Kr. 4.32).
Fabrikbetrieb. Die kaufmännische Fabrikbetriebsbuchführung und -Verwaltung. Von G. Rudolphi. (Bibl. Techn. 5.) Brosch. M. —.60 (Kr. —.72), geb. M. —.90 (Kr. 1.08).

Werkstattbetrieb und -Organisation.

Mit besond. Bezug auf **Werkstatt-Buchführung** von Ing. Dr. R. Grimshaw. **Dritte Aufl. 1908.** Geb. M. 25.— (Kr. 30.—).
Organisation von Fabrikbetrieben. Von Ing. Georg J. Erlacher. 3. Aufl. Mit 17 Formularen und 13 Abbildungen. M. 1.80 (Kr. 2.16).
Fabrikeinrichtung. Einrichtung von Fabriken. Von Ziviling. R. Lots. (Bibl. Techn. 90.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Färbe- und Vollendungsarbeiten. Technik der Färbe- und Vollendungsarbeiten. Eine Quelle der Beratung der verschiedenen Fragen der Holz, Metall, Stein, Perlmutter, Elfenbein, Bernstein, Horn, Steinnufs und Meerschaum verarbeitenden Gewerbe. Zum Gebrauche für Schreiner, Drechsler, Holzschnitzer, Metallarbeiter sowie ganz besonders für gewerbliche Lehranstalten. Bearbeitet von Fritz Schultz, Grofsherzogl. Fachlehrer in Erbach. (Bibl. Techn. 113.) Kart. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Farben s. Anilinfarben. — Hartzerkleinerung.
Fehlerortsbestimmung s. Elektrische Licht- und Kraftanlagen.
Feldbahnen. **Feld- und Industriebahnen.** Von Ingenieur Leo Friedländer. (Bibl. Techn. 20.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).
Feldmefskunde s. Vermessungskunde.
Fernsprechwesen s. Telegraphie und Telephonie.
Festigkeitslehre. **Festigkeitslehre** in elementarer Darstellung mit zahlreichen, der Praxis entnommenen Beispielen. Zum Gebrauch für Lehrer und Studierende an technischen Mittelschulen sowie für die Praxis. Von Hugo Ahlberg, Dipl.-Ingenieur, Lehrer am Kyffhäuser-Technikum. Geb. M. 3.— (Kr. 3.60).
Statik und Festigkeitslehre in ihrer Anwendung auf Baukonstruktionen. Analytisch und graphisch behandelt von E. Claufsen, Königl. Gewerbeinspektor in Nienburg a. W. 18 Bogen gr. 8° mit 285 Figuren und vielen praktischen Beispielen. Brosch. M. 7.50 (Kr. 9.—), geb. M. 8.50 (Kr. 10.20).
Fette s. Schmiermittel.
Feuerfeste Rohmaterialien s. Hartzerkleinerung.
Feuersicherheit s. Kohlenbergwerke.
Feuerungen s. Brennöfen.

Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel. Ihre Wirtschaftlichkeit und Kontrolle. Von Ingenieur A. Dosch. Mit 265 Abbildungen im Text und 36 Tabellen. Brosch. M. 12.50 (Kr. 15.—), in Ganzleinen geb. M. 13.50 (Kr. 16.20).
Handbuch zur Berechnung der Feuerungen, Dampfkessel, Vorwärmer, Ueberhitzer, Warmwasser-Erzeuger, Kalorifere, Reservoire usw. Von Ed. Braufs, Ing. 4. Aufl. (Bibl. Techn. 17.) Geb. M. 2.— (Kr. 2.40).
Die Feuerungen der Dampfkessel. Von Ingenieur A. Dosch. (Bibl. Techn. 8.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Feuerungswesen. Von O. Bender. (Bibl. Techn. 36.) Brosch. M. 3.80 (Kr. 4.56), geb. M. 4.20 (Kr. 5.04).
Die Gaserzeuger und Gasfeuerungen. Von E. Schmatolla, dipl. Hütten-Ingenieur. 2. Auflage. Mit 66 Abbildungen. Brosch. M. 5.80 (Kr. 6.96), geb. M. 6.60 (Kr. 7.92).
Firnisse. **Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellacks.** Von Chemiker E. Dettmers. (Bibl. Techn. 116.) Kart. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Flächenmesser s. Diagrammesser.
Flugapparate. **Flugapparate.** Von Ing. F. Rost. (Bibl. Techn. 112.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).
Francisturbinen s. Turbinen.
Futtermittel. **Das künstliche Trocknen der wasserreichen landwirtschaftlichen Futtermittel.** Von Dr. D. Meyer, Stellvertreter des Vorstehers der agrikultur-chemischen Versuchsstation Halle a. S. Mit 26 Abbildungen. Geh. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.10 (Kr. 2.52).
Galvanotechnik. **Galvanotechnik.** (Galvanostegie und Galvanoplastik.) Von Ingenieur Krause. (Bibl. Techn. 92.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Gasarten, technische. **Die technischen Gasarten** mit Ausschlufs des Steinkohlengases und Acetylens. (Holzgas, Torfgas, Oelgas, Kraftgas, Wassergas, Luftgas.) (Bibl. Techn. 39.) Von Zivilingenieur H. Koschmieder. Mit 9 Abbildungen. Brosch. M. —.65 (Kr. —.78), geb. M. —.95 (Kr. 1.14).

Elektrische Schalttafeln.
Entwurf von Schaltungen und Schaltapparaten (Schaltungstheorie). Von Professor Robert Edler. Erster Band. Mit 186 Abbildungen. Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.80 (Kr. 8.16).
Stromverteilungssystem und Berechnung elektrischer Leitungen. Von Dipl.-Ing. Ph. Häfner. Brosch. M. 8.— (Kr. 9.60), geb. M. 8.60 Kr. 10.32).
Elektrische Traktion s. Elektrische Bahnen.
Elektrizitätswerke. Projektierung von Elektrizitätswerken. Von Ziviling. Fritz Hoppe. Brosch. M. 3.80 (Kr. 4 56), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).
Elektrizitätszähler. Konstruktion und Prüfung der Elektrizitätszähler. Von A. Königswerther, Oberingenieur. Mit 362 Abbild. Geb. M. 9.— (Kr. 10.80).
Elektrochemie. Elektrochemie. Von Patentanwalt Dr. P. Ferchland. (Bibl. Techn. 85.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Elektrotechnik. Die Elektrotechnik. Von Dipl.-Ing. K. Laudien. (Bibl. Techn. 88.) Brosch. M. 3.60 (Kr. 4.32), geb. M. 4.— (Kr. 4.80).
Grundrifs der Elektrotechnik. Herausgegeben von Alex. Königswerther. 12 Bände.
Physikalische Grundlagen der Gleich- und Wechselstromtechnik. Von Oberingen. Alex. Königswerther. Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Die Elektrizität in der Landwirtschaft. Von Ing. W. Fuhrmann. (Bibl. Techn. 126.) Kart. ca. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Elektrotechnische Mefskunde. Elektrotechnische Mefskunde, zugleich Leitfaden für das elektrotechnische Praktikum. Von Oberingen. Alex. Königswerther. Brosch. M. 4.20 (Kr. 5.04), geb. M. 4.80 (Kr. 5.76).
Elfenbein s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.
Entstaubung. Lüftung und Entstaubung. Von Maschineningenieur H. K. Schwanecke. (Bibl. Techn. 84.) Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.40 (Kr. 7.68).
Entwässerung s. Wasseranlagen.
Die Entwässerung der Städte. Von Direktor A. Reich. (Bibl. Techn. 79.) Brosch. M. 2.— (Kr. 2 40), geb. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Erdbau. Der Erdbau. Von Direktor A. Reich. (Bibl. Techn. 56.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Erze s. Aufbereitung.
Fabrikbauten. Fabrikbauten. Von Zivilingenieur R. Lots. (Bibl. Techn. 65.) Brosch. M. 3.20 (Kr. 3.84), geb. M. 3.60 (Kr. 4.32).
Fabrikbetrieb. Die kaufmännische Fabrikbetriebsbuchführung und -Verwaltung. Von G. Rudolphi. (Bibl. Techn. 5.) Brosch. M. —.60 (Kr. —.72), geb. M. —.90 (Kr. 1.08).

Werkstattbetrieb und -Organisation.

Mit besond. Bezug auf **Werkstatt-Buchführung** von Ing. Dr. R. Grimshaw. **Dritte Aufl. 1908.** Geb. M. 25.— (Kr. 30.—).
Organisation von Fabrikbetrieben. Von Ing. Georg J. Erlacher. 3. Aufl. Mit 17 Formularen und 13 Abbildungen. M. 1.80 (Kr. 2.16).
Fabrikeinrichtung. Einrichtung von Fabriken. Von Ziviling. R. Lots. (Bibl. Techn. 90.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Färbe- und Vollendungsarbeiten. Technik der Färbe- und Vollendungsarbeiten. Eine Quelle der Beratung der verschiedenen Fragen der Holz, Metall, Stein, Perlmutter, Elfenbein, Bernstein, Horn, Steinnufs und Meerschaum verarbeitenden Gewerbe. Zum Gebrauche für Schreiner, Drechsler, Holzschnitzer, Metallarbeiter sowie ganz besonders für gewerbliche Lehranstalten. Bearbeitet von Fritz Schultz, Grofsherzogl. Fachlehrer in Erbach. (Bibl. Techn. 113.) Kart. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Farben s. Anilinfarben. — Hartzerkleinerung.

Fehlerortsbestimmung s. Elektrische Licht- und Kraftanlagen.

Feldbahnen. Feld- und Industriebahnen. Von Ingenieur Leo Friedländer. (Bibl. Techn. 20.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Feldmeſskunde s. Vermessungskunde.

Fernsprechwesen s. Telegraphie und Telephonie.

Festigkeitslehre. Festigkeitslehre in elementarer Darstellung mit zahlreichen, der Praxis entnommenen Beispielen. Zum Gebrauch für Lehrer und Studierende an technischen Mittelschulen sowie für die Praxis. Von Hugo Ahlberg, Dipl.-Ingenieur, Lehrer am Kyffhäuser-Technikum. Geb. M. 3.— (Kr. 3.60).

Statik und Festigkeitslehre in ihrer Anwendung auf Baukonstruktionen. Analytisch und graphisch behandelt von E. Clauſsen, Königl. Gewerbeinspektor in Nienburg a. W. 18 Bogen gr. 8° mit 285 Figuren und vielen praktischen Beispielen. Brosch. M. 7.50 (Kr. 9.—), geb. M. 8.50 (Kr. 10.20).

Fette s. Schmiermittel.

Feuerfeste Rohmaterialien s. Hartzerkleinerung.

Feuersicherheit s. Kohlenbergwerke.

Feuerungen s. Brennöfen.

Brennstoffe, Feuerungen und Dampfkessel.

Ihre Wirtschaftlichkeit und Kontrolle. Von Ingenieur A. Dosch. Mit 265 Abbildungen im Text und 36 Tabellen. Brosch. M. 12.50 (Kr. 15.—), in Ganzleinen geb. M. 13.50 (Kr. 16.20).

Handbuch zur Berechnung der Feuerungen, Dampfkessel, Vorwärmer, Ueberhitzer, Warmwasser-Erzeuger, Kalorifere, Reservoire usw. Von Ed. Brauſs, Ing. 4. Aufl. (Bibl. Techn. 17.) Geb. M. 2.— (Kr. 2.40)

Die Feuerungen der Dampfkessel. Von Ingenieur A. Dosch. (Bibl. Techn. 8.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Feuerungswesen. Von O. Bender. (Bibl. Techn. 36.) Brosch. M. 3.80 (Kr. 4.56), geb. M. 4.20 (Kr. 5.04).

Die Gaserzeuger und Gasfeuerungen. Von E. Schmatolla, dipl. Hütten-Ingenieur. 2. Auflage. Mit 66 Abbildungen. Brosch. M. 5.80 (Kr. 6.96), geb. M. 6.60 (Kr. 7.92).

Firnisse. Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellacks. Von Chemiker E. Dettmers. (Bibl. Techn. 116.) Kart. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Flächenmesser s. Diagrammesser.

Flugapparate. Flugapparate. Von Ing. F. Rost. (Bibl. Techn. 112.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).

Francisturbinen s. Turbinen.

Futtermittel. Das künstliche Trocknen der wasserreichen landwirtschaftlichen Futtermittel. Von Dr. D. Meyer, Stellvertreter des Vorstehers der agrikultur-chemischen Versuchsstation Halle a. S. Mit 26 Abbildungen. Geh. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.10 (Kr. 2.52).

Galvanotechnik. Galvanotechnik. (Galvanostegie und Galvanoplastik.) Von Ingenieur Krause. (Bibl. Techn. 92.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Gasarten, technische. Die technischen Gasarten mit Ausschluſs des Steinkohlengases und Acetylens. (Holzgas, Torfgas, Oelgas, Kraftgas, Wassergas, Luftgas.) (Bibl. Techn. 39.) Von Zivilingenieur H. Koschmieder. Mit 9 Abbildungen. Brosch. M. —.65 (Kr. —.78), geb. M. —.95 (Kr. 1.14).

Hebedaumen. Das Zeichnen von Hebedaumen, unrunden Scheiben usw. Von Louis Rouillon. Mit 16 in den Text gedruckten Schaubildern. Autorisierte freie Uebersetzung aus dem Englischen von Ingenieur Dr. Robert Grimshaw. M. —.50 (Kr. —.60).

Hebezeuge. Hebezeuge. Von Dipl.-Ing. Hans Wettich, Lehrer an der städtischen Maschinenbauschule in Halle a. S. Mit 355 Abbild. Brosch. M. 8.80 (Kr. 10.56), geb. M. 9.60 (Kr. 11.52).

Hebemaschinen und Transporteinrichtungen im Fabrikbetriebe und bei Montagen. Von Ingenieur E. Ehrhardt. (Bibl. Techn. 23.) Brosch. M. 3.60 (Kr. 4.32), geb. M. 4.— (Kr. 4.80).

Hebezeuge für das Baugewerbe und für Ingenieurbauten. Von Dipl.-Ing. H. Wettich. (Bibl. Techn. 129.). Kart. ca. M. 3.60 (Kr. 4.32).

Heizung s. Elektrische Heizung. — Feuerungen.

Hochbauten s. Bauveranschlagen.

Hochspannungsanlagen s. Elektrische Licht- und Kraftanlagen.

Holzbaukunst. Holzbaukunst am deutschen Bürgerhause. Von Architekt P. Nantke. (Bibl. Techn. 111.) Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.— (Kr. 3.60).

Holzfärben s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.

Holzgas s. Gasarten, technische.

Holzverarbeitung s. Hartzerkleinerung.

Horn s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.

Hydrographie. Die Grundzüge der praktischen Hydrographie. Von Richard Brauer, k. k. Baurat im Ministerium des Innern in Wien. (Bibl. Techn. 53.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).

Hydrometrie. Hydrometrie. Praktische Anleitung zur Wassermessung. Neuere Mefsverfahren, Apparate und Versuche. Von Wilhelm Müller, Ingenieur. Mit 81 Abbildungen, 15 Uebersichten und 3 Tafeln. Geb. M. 7.50 (Kr. 9.—).

Industriebahnen s. Feldbahnen.

Ingenieurlaufbahn.

DIE LAUFBAHN DES INGENIEURS

von **E. FREYTAG**, Ingenieur, Generaldirektor a. D. Geh. M. 4.— (Kr. 4.80), in eleg. Leinenband M. 5.— (Kr. 6.—).

„Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure“: Dem Erfahrenen dürfte der Inhalt dieses Buches zum Nachdenken über seinen eigenen Werdegang anregen, dem Unerfahrenen wird es eine gute Einführung in den künftigen Beruf und eine Vorbereitung auf seine Schwierigkeiten sein.

Instrumente, wissenschaftl. Instrumentenkunde für Forschungsreisende. Von Professor W. Miller. Unter Mitwirkung von Professor C. Seidel. Mit 134 Abbildungen. Brosch. M. 4.40 (Kr. 5.28), geb. M. 5.20 (Kr. 6.24).

Integralrechnung s. Differentialrechnung.

Isolierungen s. Elektrische Licht- und Kraftanlagen. — Wärmeschutz.

Kakao. Kakao und Schokolade. Von Dr. E. Luhmann. (Bibl. Techn. 114.) Brosch. M. 4.— (Kr. 4.80), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).

Kali. Die Kaliindustrie. Von Direktor Dr. R. Ehrhardt. (Bibl. Techn. 26.) Brosch. M. 1.40 (Kr. 1.68), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Die geologischen Verhältnisse der deutschen Kalisalzlagerstätten. Von Prof. Dr. F. Rinne. Mit 27 Abbildungen. M. —.60 (Kr. —.72).

Kalk s. Brennöfen. — Hartzerkleinerung.

Kalkulation s. Bauveranschlagen. — Maschinenbau. — Unkostenkalkulation.

Kälteschutz s. Wärmeschutz.

Kalorifere s. Dampfkessel.

Kanalisation s. Entwässerung.

Kitte. Kitte und Klebstoffe. Von Carl Breuer. (Bibl. Techn. 33.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).

Klebstoffe s. Kitte.

Kohle s. Aufbereitung. — Braunkohlenteerprodukte. — Steinkohle.

Kohlenbergwerke. Die Feuersicherheit in Kohlenbergwerken. Von Branddir. K. Langer. (Bibl. Techn. 52.) Brosch. M. 1.60 (Kr. 1.92), geb. M. 2.— (Kr. 2.40).

Kohlenglühfäden s. Elektrische Beleuchtung.

Kohlensäure. Die Kohlensäure, ihre Herstellung und Verwendung. Von Dr. O. Kausch. (Bibl. Techn. 121.) Kart. M. 3.— (Kr. 3.60).

Koks s. Braunkohlenteerprodukte.

Kommutatormotoren s. Elektrische Maschinen.

Kompressoren s. Luftpumpen.

Kondensatoren. Berechnung und Konstruktion der Einspritz-Kondensatoren und Luftpumpen. Von Ingenieur J. Jantzen. Mit 99 Abbildungen. Geb. M. 6.— (Kr. 7.20).

Konstruktionsstoffe s. Materialienprüfung.

Kontrollstatistik. Die Kontrollstatistik im modernen Fabrikbetriebe. Von Fabrikdirektor Franz Daeschner. Brosch. M. 2.50 (Kr. 2.76), geb. M. 3.30 (Kr. 3.96).

Kraftgas s. Gasarten, technische.

Kraftwagen s. Automobile.

Kunststeine s. Hartzerkleinerung.

Laboratorien s. Chemische Laboratorien.

Lacke. Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellacks. Von Chemiker E. Dettmers. (Bibl. Techn. 116.) Kart. M. 2.60 (Kr. 3.12.)

Lagerstätten. Die nutzbaren Lagerstätten. Von Bergassessor Fritz Jüngst. (Bibl. Techn. 77.) Brosch. M. 2.40 (Kr. 2.88), geb. M. 2.80 (Kr. 3.36).

Landwirtschaftliche Maschinen s. Dreschapparate.

Landwirtschaftliche Maschinen und Geräte zur Bodenbearbeitung, Düngung, Saat und Pflege der Pflanzen. Von Dipl.-Ingenieur E. Wrobel. (Bibl. Techn. 19.) Brosch. M. 3.20 (Kr. 3.84), geb. M. 3.60 (Kr. 4.32).

Landwirtschaftliche Maschinen und Geräte. Von Professor Dr. W. Strecker. Brosch. M. 1.40 (Kr. 1.68), geb. M. 1.70 (Kr. 2.04).

Die Elektrizität in der Landwirtschaft. Von Ing. W. Fuhrmann. (Bibl. Techn. 126.) Kart. ca. M. 2.40 (Kr. 2.88).

Landwirtschaftsbauten. Landwirtschaftliche Baukunde. Von Regierungsbaumeister R. Knoch, Lektor für landwirtschaftliche Baukunde a. d. Univ. Halle a. S. Teil I: Landwirtschaftliche Bautechnik. Geh. M. 1.50 (Kr. 1.80), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16). Teil II: Scheunen und Ställe. Geh. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. M. 2.30 (Kr. 2.76), Teil III: Wirtschaftsgebäude, Wohnhäuser und Gehöfte. Geh. ca. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. ca. M. 2.30 (Kr. 2.76).

Längenmessungen. Genauigkeitsuntersuchungen für Längenmessungen mit besonderer Berücksichtigung einer neuen Vorrichtung für Präzisions-Stahlbandmessung. Von Dr. Hans Löschner, Ing. Mit 15 Abbildungen im Text. Brosch. M. 1.60 (Kr. 1.92).

Leim. Die Fabrikation von Leim und Gelatine. Von Dr. L. Thiele. (Bibl. Techn. 28.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Leuchtgas s. Steinkohlengas.
Luftgas s. Gasarten, technische.
Luftpumpen. Die Luftpumpen. Projektierung, Berechnung und Untersuchung der Kompressoren und Vakuumpumpen. Ein Handbuch für die Praxis von Dipl.-Ing. M. Hirsch. Zwei Bände. Mit 96 Abbild. und 93 Tabellen. Brosch. M. 8.— (Kr. 9.60), geb. M. 9.60 (Kr. 11.52).
Berechnung und Konstruktion der Einspritz-Kondensatoren und Luftpumpen. Von Ingen. J. Jantzen. Mit 99 Abbild. Geb. M. 6.— (Kr. 7.20).
Lüftung. Lüftung und Entstaubung. Von Maschineningenieur H. K. Schwanecke. (Bibl. Techn. 84.) Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.40 (Kr. 7.68).
Magnesit s. Brennöfen.
Malerei. Technische Anstriche. Von Hugo Hillig. (Bibl. Techn. 34.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).
Maschinenbau s. Materialienprüfung.
Grundrifs des Maschinenbaues. Herausgegeben von Dipl.-Ing. Ernst Immerschitt, Friedberg (Hessen).
Die Kalkulation im Maschinenbau. Von Dipl.-Ing. P. Halver. (Bibl. Techn. 132.) Kart. ca. M. 1.40 (Kr. 1.68).
Maschinenelemente. Von Dipl.-Ing. K. Laudien. Oberlehrer an der Kgl. höheren Maschinenbauschule in Breslau. Mit 536 Abbildungen. Brosch. M. 6.20 (Kr. 7.44), geb. M. 7.— (Kr. 8.40).
Die Materialien des Maschinenbaues. Von Prof. A. v. Lachmair. (Bibl. Techn. 131.) Brosch. ca. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. ca. M. 2.40 (Kr. 2 88).
Der Monteur. Von C. Cremer. Vierte Auflage, bearbeitet von Dipl.-Ingenieur Ernst Immerschitt und Oberingenieur Alex. Königswerther. (Bibl. Techn. 11.) Geb. M. 7.50 (Kr. 9.—).
Besondere Verfahren im Maschinenbau. Aufsergewöhnliche Werkzeuge, Lehren, Maschinen, Vorrichtungen und Arbeitsmethoden aus der amerikanischen Praxis. Von Ingenieur Dr. Robert Grimshaw. Mit 593 Figuren im Text. Geb. M. 6.— (Kr. 7.20).
213 Winke für den Maschinenbau in bildlichen Darstellungen besonderer Werkzeuge und Arbeitsverfahren. 213 Abbildungen auf Tafeln mit erklärenden Unterschriften in Deutsch, Schwedisch, Italienisch, Ungarisch und Russisch. Von Ingenieur Dr. Robert Grimshaw. Geb. M. 3.— (Kr. 3.60).
Materialienprüfung. Prüfung der Konstruktionsstoffe im Maschinenbau. Von Dipl.-Ingenieur A. Reichelt. (Bibl. Techn. 110.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4 08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).
Materialprüfungsämter. Der Verkehr mit Materialprüfungsämtern. Von Dr. O. Kron. (Bibl. Techn. 123.) Kart. ca. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Mathematik. Taschenbuch für Ingenieure. Von Ingenieur Dr. R. Grimshaw. Mathematik I. Geb. M. 4.— (Kr. 4.80).
Mauern. Die Gebäudemauern. Von H. Feldmann, Architekt und Kgl. Oberlehrer. (Bibl. Techn. 63.) Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20), geb. M. 1.40 (Kr. 1.68).
Lehrbuch der Mauerwerks-Konstruktionen. Von Ludwig Debo, Geh. Regierungsrat, Baurat und Prof. a. D. Brosch. M. 9.— (Kr. 10.80), geb. M. 10.— (Kr. 12.—).
Maurer s. Meisterprüfungen.
Mechanik. Die Mechanik fester Körper. Von Ingenieur E. Blau Mit 210 Abbild. Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.60 (Kr. 7.92).
Meerschaum s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.
Meisterprüfungen. Meisterprüfungen für das Baugewerbe: Maurer, Zimmerer, Steinmetze. Von Prof. W. Miller. Mit 56 Abbildungen. (Bibl. Techn. 21.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).
Messungen s. Längenmessungen.

Metallbearbeitung. Lehrbuch der allgemeinen mechanischen Technologie der Metalle. Von Dipl.-Ing. H. Meyer, Oberlehrer an der höheren Maschinenbau- und Hüttenschule in Gleiwitz. Mit 262 Abbildungen. Brosch. M. 6.— (Kr. 7.20), geb. M. 6.80 (Kr. 8.16).

Die Bearbeitung der Metalle in Maschinenfabriken durch Gießen, Schmieden, Schweißen, Härten und Tempern. Von Dipl.-Ingenieur E. Preger. (Bibl. Techn. 103.) Brosch. M. 4.— (Kr. 4.80), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).

Metallfärben s. Färbe- und Vollendungsarbeiten..

Metallhüttenkunde. Lehrbuch der Metallhüttenkunde. Von Dr. H. Hildebrandt. Brosch. M. 13.— (Kr. 15.60), geb. M. 14.— (Kr. 16.80).

Metallindustrie. Lehrgänge und Arbeitsproben für die werktätige Ausbildung der Lehrlinge und für die Gesellenprüfungen im eisen- und metalltechnischen Praktikum. Von Gg. Th. Stier sen. (Bibl. Techn. 104.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Der Lehrling im eisen- und metalltechnischen Praktikum. Von Gg. Th. Stier sen. (Bibl. Techn. 51.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Mikroskop. Das Mikroskop im chemischen Laboratorium. Elementare Anleitung zu einfachen kristallographisch-optischen Untersuchungen. Von Dr. F. Rinne, Prof. an der Universität Kiel. Mit 202 Figuren im Text. Geb. M. 4.— (Kr. 4.80).

Mineraliengewinnung. Die Gewinnung der nutzbaren Mineralien von den Lagerstätten. Von Bergschuldirektor a. D. A. Dittmarsch. (Bibl. Techn. 58.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).

Mineralogie s. Gesteinskunde.

Möbeltischlerei s. Tischlerei.

Modelltischlerei. Die Praxis der Modelltischlerei. Von Ingenieur W. Häntzschel-Clairmont. (Bibl. Techn. 93.) Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.— (Kr. 3.60).

Montage s. Elektrische Licht- und Kraftanlagen.

Montage.

Der Monteur. Von C. Cremer. 4. Auflage, bearbeitet von Dipl.-Ing. Ernst Immerschitt und Obering. **Alex. Königswerther.** (Bibl. Techn. 11.) Geb. M. 7.50 (Kr. 9.—).

Sehr instruktives, hervorragendes Werk für die Ausbildung der Monteure.

Motorboot. Das Motorboot und seine Maschinenanlagen. Von Ing. B. Müller. (Bibl. Techn. 6.) Brosch. M. 2.40 (Kr. 2.88), geb. M. 2.75 (Kr. 3.30).

Motoren s. Elektrische Maschinen. — Verbrennungskraftmaschinen.

Mühlenbau. Mühlen- und Speicherbau. Von Ing. F. Baumgartner. (Bibl. Techn. 13.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Müllbeseitigung. Die Müllbeseitigung. Von Ziviling. H. Koschmieder. (Bibl. Techn. 73.) Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20), geb. M. 1.40 (Kr. 1.68).

Müllerei. Die Müllerei. Von Ingenieur F. Baumgartner. (Bibl. Techn. 43.) Brosch. M. 1.40 (Kr. 1.68), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Müllerei und Bäckerei. Von Prof. Dr. A. Maurizio. Geh. M. 1.50 (Kr. 1.80), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Öle s. Schmiermittel.

Ölgas s. Gasarten, technische.
Die Braunkohlenteerprodukte und das Ölgas. Von Direktor Dr. W. Scheithauer. (Bibl. Techn. 16.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Ölmüllerei. Ölmüllerei. Von Ingenieur W. Haase. (Bibl. Techn. 118.) Kart. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Optik. Elemente der geometr. Optik. Von Privatdoz. Dr. F. Meisel. (Bibl. Techn. 69.) Brosch. M. 4.— (Kr. 4.80), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).
Organisation s. Fabrikbetrieb.
Papier s. Hartzerkleinerung.
Parfümerie. Parfümerien. Von M. Larcher. (Bibl. Techn. 59.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).
Patentrecht. Die Gesetze, Verordnungen und Verträge des Deutschen Reiches, betreffend den Schutz der gewerblichen, literarischen und künstlerischen Urheberrechte. Vollständige Textausgabe mit ausführlichem Sachregister und verweisenden Anmerkungen. Von Dr. Gustav Rauter. Geb. M. 8.— (Kr. 9.60).
Das deutsche Patentrecht. Von Dipl.-Ing. P. Wangemann, Patentanwalt. (Bibl. Techn. 70.) Brosch. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. M. 2.40 (Kr. 2.88).
Pech s. Asphalt.
Perlmutter s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.
Petroleummotoren s. Verbrennungskraftmaschinen.
Pharmazeutische Präparate. Die Herstellung pharmazeutischer Präparate. Von Dr. Ludwig Weil. (Bibl. Techn. 18.) Brosch. M. 1.40 (Kr. 1.68), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).
Photographie. Die Photographie in der Technik. Von Redakteur Hans Spörl. (Bibl. Techn. 115.) Kart. M. 3.— (Kr. 3.60).
Physik. Lehrbuch der Physik für den Gebrauch an höheren Lehranstalten und zum Selbstunterricht. Von Dr. Johannes Rufsner, Professor an der Kgl. Gewerbe-Akademie zu Chemnitz. Mit einem Anhang: Elemente der Astronomie und mathematischen Geographie und Meteorologie. 508 Seiten Text mit 776 Figuren und 1 Spektraltafel. Geb. M. 5.60 (Kr. 6.72).
Elementare Experimental-Physik für höhere Lehranstalten, von Dr. Johannes Rufsner, Professor an der Kgl. Gewerbe-Akademie zu Chemnitz. Fünf Bände in festem Ganzleinenband. Preis jedes Bandes M. 3.20 (Kr. 3.84).
I. Teil: Mechanik fester Körper. Mit 164 Abbildungen im Text. II. Teil. Mechanik flüssiger und gasförmiger Körper. Wellenlehre. Mit 249 Abbildungen im Text. III. Teil: Die Lehre vom Schall (Akustik). Die Lehre vom Licht (Optik). Mit 279 Abbildungen im Text und einer Spektraltafel. IV. Teil: Wärme- und Reibungselektrizität. Mit 221 Abbildungen im Text. V. Teil: Magnetismus und Galvanismus. Mit 291 Abbildungen im Text.
Physikalische Grundlagen der Gleich- und Wechselstromtechnik. Von Obering. Alex. Königswerther. Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).
Prüfungsämter s. Materialprüfungsämter.
Pulver. Die rauchschwachen Pulver in ihrer Entwicklung bis zur Gegenwart. Von J. S. von Romocki. Mit vielen Abbildungen. Brosch. M. 10.— (Kr. 12.—), geb. M 12.50 (Kr. 15.—).
Pumpen s. Luftpumpen.
Die Pumpen, ihr Bau, ihre Aufstellung und ihr Betrieb. Von Ing. Otto Feeg. (Bibl. Techn. 107.) Brosch. M. 5.— (Kr. 6.—), geb. M. 5.40 (Kr. 6.48).
Die Schiffshilfsmaschinen und Pumpen für Bordzwecke. Von Schiffmaschinenbau-Ingenieur Albert Achenbach, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg. I. Teil. Brosch. M. 9.— (Kr. 10.80), geb. M. 9.80 (Kr. 11.76). II. Teil. Brosch. M. 9.— (Kr. 10.80), geb. M. 9.80 (Kr. 11.76). (Grundrifs des Maschinenbaues 5. Band.)

Pumpen.

Wörterbuch, deutsch-französisches und französisch-deutsches, für die Pumpenbranche. Von S. Sundelowitsch. Brosch. M. 1.60 (Kr. 1.92), geb. M. 2.— (Kr. 2.40).

Rauchplage. Rauchplage und Brennstoffverschwendung und deren Verhütung. Von Ernst Schmatolla, dipl. Hütten-Ingenieur. 2. vermehrte Auflage. Mit 68 in den Text gedruckten Figuren. Brosch. ca. M. 3.— (Kr. 3.60).

Rechnen. Rechnen und Geometrie. Ein Nachschlagebuch für Fortbildungsschüler. Von Ingenieur Havemann, Direktor der technischen Lehrlingsschule in Mülhausen i. E. (Bibl. Techn. 71.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.50 (Kr. 1.80).

— mechanisches. Mechanisches Rechnen des Ingenieurs. Von Ingenieur Joh. Eug. Mayer. (Bibl. Techn. 91.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Wildas Diagramm- und Flächenmesser. D. R. G.-M. Mit Gebrauchsanweisung M. 2.— (Kr. 2.40).

Reservoire s. Dampfkessel.

Rettungswesen. Das Rettungswesen im Bergbau. Von J. K. Richard Penkert, Wettersteiger. (Bibl. Techn. 4.) Brosch. M. —.60 (Kr. —.72), geb. M. —.90 (Kr. 1.08).

Rohre. Die Fabrikation nahtloser Stahlrohre mit einer Einleitung über die Fabrikation geschweifster Eisenrohre. Von Zivilingenieur Anton Bousse. (Bibl. Techn. 27.) Brosch. M. 4.60 (Kr. 5.52), geb. M. 5.— (Kr. 6.—).

Salpetersäure s. Sulfat.

Salzsäure s. Sulfat.

Schaltungen s. Elektrische Schaltungen.

Scheiben, unrunde s. Hebedaumen.

Scheunen s. Landwirtschaftsbauten.

Schiffbau. Die Theorie des Schiffes. Von Dipl.-Schiffbau-Ingenieur H. Herner, Oberlehrer a. d. Kgl. höheren Schiff- und Maschinenbauschule in Kiel. Brosch. M. 11.— (Kr. 13.20), geb. M. 11.80 (Kr. 14.16). (Grundrifs des Maschinenbaues, 7. Band.)

Das Veranschlagen von Schiffen. Von Diplom-Schiffbau-Ingenieur Heinrich Herner, Oberlehrer an der Kgl. höheren Schiff- und Maschinenbauschule in Kiel. Brosch. M. 1.60 (Kr. 1.92), geb. M. 2.— (Kr. 2.40). (Grundrifs des Maschinenbaues 3. Band.)

Praktischer Schiffbau. Von Schiffbauingenieur Bohnstedt, Oberlehrer an der Kgl. höheren Schiff- und Maschinenbauschule in Kiel. Brosch. M. 8.60 (Kr. 10.32), geb. M. 9.40 (Kr. 11.24). (Grundrifs des Maschinenbaues, 4. Band.)

Entwurf und Einrichtung von Handelsschiffen. Von Diplom-Schiffbauingenieur H. Herner, Oberlehrer an der Kgl. höheren Schiff- und Maschinenbauschule in Kiel. Brosch. ca. M. 8.— (Kr. 9.60), geb. ca. M. 8.80 (Kr. 10.56). (Grundrifs des Maschinenbaues, 6. Band.) Erscheint Frühjahr 1909.

Die Elektrizität auf den Dampfschiffen. Von Ingenieur E. Bohnenstengel. 3. Auflage. (Bibl. Techn. 57.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Schiffshilfsmaschinen. Die Schiffshilfsmaschinen und Pumpen für Bordzwecke. Von Schiffsmaschinenbau-Ingenieur Albert Achenbach, Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg. I. Teil. Brosch. M. 9.— (Kr. 10.80), geb. M. 9.80 (Kr. 11.76). II. Teil. Brosch. M. 9.— (Kr. 10.80), geb. M. 9.80 (Kr. 11.76). (Grundrifs des Maschinenbaues, 5. Band.)

Schiffsmaschinen. Die Schiffsmaschinen. Ihre Berechnung und Konstruktion mit Einschlufs der Dampfturbinen. Von Hermann Wilda, Inhaber der Medaille des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses in Preufsen. Atlas enthaltend 1200 Abbildungen auf 64 Tafeln nach Zeichnungen ausgeführter moderner Maschinen mit sämtlichen Arbeitsmafsen. Format 60 × 45 cm. Handbuch, Lex.-8°, mit 364 Abbildungen und zahlreichen Zahlentafeln von Abmessungen ausgeführter Maschinen. Atlas in Mappe M. 50.— (Kr. 60.—), Handbuch geb. M. 20.— (Kr. 24.—).

Marine Engineering. The Calculation, Designing, and Construction of the Modern Marine Steam Engine. Including the Marine Steam Turbines. A Manual of the most recent practice for the use of engineers, manufacturers, students, officers of the navy and mercantile marine and others interested in Marine Engineering. By Hermann Wilda, Medallist of the "Society for Promoting Industry in Prussia", member of the German Institution of Naval Architects, Lecturer on Engineering to the Technical College of Bremen. Plates. 1200 illustrations reduced from working drawings of engines of the most recent constructions by leading builders in England, Germany and America. With reference of all dimensions in the drawings. Textbook. 416 pages with 364 illustrations, tables &c. Plates in Portfolio £ 2.15.0 net, Text-book cloth £ 1.0.0 net.

Die Dampfturbine als Schiffsmaschine. Von H. Wilda. Mit 19 Abbildungen. Brosch. M. 1.— (Kr. 1.20).

Der Schiffsmaschinenbau. Grundlagen der Theorie, Berechnung und Konstruktion. Auf Grund des Werkes „Machines Marines" von L. E. Bertin bearbeitet von H. Wilda. Lex.-8°. Mit 492 Abbildungen im Text und einer Tafel. Geb. M. 26.— (Kr. 31.20).

Schlachthöfe. Schlachthofanlagen. Von Ingen. W. Greiner. (Bibl. Techn. 120.) Kart. ca. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Schlosserei. Lehrgänge und Arbeitsproben für die werktätige Ausbildung der Lehrlinge und für die Gesellenprüfungen im eisen- und metalltechnischen Praktikum. Methodisches Hand- und Lehrbuch für gewerbliche Lehranstalten, besonders gewerbliche Lehrer, Lehr- und Prüfungsmeister, Gesellen und Lehrlinge. Von Georg Th. Stier sen. Mit 206 Abbildungen. (Bibl. Techn. 104.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Der Lehrling im eisen- und metalltechnischen Praktikum. Von Gg. Th. Stier sen. Mit 109 Abbildungen. (Bibl. Techn. 51.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Schmieden s. Metallbearbeitung.

Schmiermittel. Schmiermittel. Von Dipl.-Ing. Heinr. Rupprecht. (Bibl. Techn. 86.) Brosch. M. 4.80 (Kr. 5.76), geb. M. 5.20 (Kr. 6.24).

Schokolade s. Kakao.

Schornsteinbau. Schornsteinbau. Von Ingenieur A. Putmans. (Bibl. Techn. 99.) Brosch. M. 3.20 (Kr. 3.84), geb. M. 3.60 (Kr. 4.32).

Schreinerei s. Tischlerei.

Schweifsen s. Metallbearbeitung.

Seife. Seifenindustrie. Von Dr. Ernst Eger. (Bibl. Techn. 24.) Brosch. M. 2.40 (Kr. 2.88), geb. M. 2.80 (Kr. 3.36).

Siegellack. Fabrikation der Lacke, Firnisse und des Siegellacks. Von Chemiker E. Dettmers. (Bibl. Techn. 116.) Kart. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Skizzenpapier. Isometrischer Skizzenblock. D. R. G.-M. Von Ing. Dr. Rob. Grimshaw. 1 Block von 100 Blatt (22,5 × 30 cm) M. 2.— (Kr. 2.40), 100 Bogen Skizzenpapier (45 × 30 cm) M. 3.— (Kr. 3.60). 10 Probebogen franko M. —.50 (Kr. —.60), Leitfaden dazu M. 1.— (Kr. 1.20),

Speicherbau. Mühlen- und Speicherbau. Von Ingenieur F. Baumgartner. (Bibl. Techn. 13.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Spiritus s. Brennerei.

Sprengstoffe. Die Sprengstoffe. Darstellung und Untersuchung der Sprengstoffe und Schiefspulver. Von Dr. E. Kedesdy. (Bibl. Techn. 105.) Brosch. M. 4.20 (Kr. 5.04), geb. M. 4.60 (Kr. 5.52).

Geschichte der Sprengstoffchemie, der Sprengtechnik und des Torpedowesens bis zum Beginn der neuesten Zeit. Von J. S. von Romocki. Mit einer Einführung von Dr. Max Jähns, Oberstleutnant a. D. Mit vielen Reproduktionen von alten Handschriften, Malereien, Stichen usw. Brosch. M. 12.— (Kr. 14.40), geb. M. 14.50 (Kr. 17.40).

Städteentwässerung s. Entwässerung.

Stahl; Härten s. Werkzeugmachen.

Stahlrohre s. Rohre.

Ställe s. Landwirtschaftsbauten.

Stärke. Stärkefabrikation. Von Josef Schmidt, Adjunkt an der k. k. Hochschule für Bodenkultur in Wien. Geh. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.50 (Kr. 3.—)

Statik. Anwendung der Graphostatik im Maschinenbau mit besonderer Berücksichtigung der statisch bestimmten Achsen und Wellen. Elementares Lehrbuch für technische Unterrichtsanstalten, zum Selbststudium und zum Gebrauch in der Praxis. Von Alfred Wachtel, Ingenieur. Mit 194 Abbild. Brosch. M. 4.40 (Kr. 5.28), geb. M. 5.20 (Kr. 6.24).

Statik und Festigkeitslehre in ihrer Anwendung auf Baukonstruktionen. Analytisch und graphisch behandelt von E. Claufsen. Königl. Gewerbeinspektor in Nienburg a. W. 18 Bogen gr. 8° mit 285 Figuren und vielen praktischen Beispielen. Brosch. M. 7.50 (Kr. 9.—), geb. M. 8.50 (Kr. 10.20).

Steinfärben s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.

Steinkohle. Die Steinkohle, ihre Gewinnung und Verwertung. Von Ing. A. Hänig. (Bibl. Techn. 82.) Brosch. M. 4.60 (Kr. 5.52), geb. M. 5.— (Kr. 6.—).

Steinkohlengas. Die Erzeugung und Verwendung des Steinkohlengases. Von Zivilingenieur H. Koschmieder. (Bibl. Techn. 7.) Brosch. M. 3.— (Kr. 3.60), geb. M. 3.40 (Kr. 4.08).

Gas oder Elektrizität? Eine zeitgemäfse Betrachtung zur Beleuchtungsfrage. Von Prof. C. Heim. Brosch. M. —.90 (Kr. 1.08).

Wasser- und Gasanlagen. Handbuch der Wasserbeschaffung, Bewässerung, Entwässerung und Gasbeleuchtung. Von Ingenieur Otto Geifsler. Mit 159 Abbildungen. Brosch. M. 6.60 (Kr. 7.92), geb. M. 7.50 (Kr. 9.—).

Steinmetze s. Meisterprüfungen.

Steinnufs s. Färbe- und Vollendungsarbeiten.

Sulfat. Industrie des Sulfats, der Salz- und Salpetersäure. Von G. Stolzenwald, Hütteningenieur. (Bibl. Techn. 62.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Superphosphat s. Hartzerkleinerung.

Synchronmaschinen s. Elektrische Maschinen.

Synthese, organische. Prinzipien der organischen Synthese. Von Dr. Eugen Lellmann, Privatdozent der Chemie an der Universität Tübingen. Brosch. M. 10.— (Kr. 12.—).

Technologie s. Chemische Technologie.

Teer s. Braunkohlenteerprodukte.

Die Asphalt- und Teerindustrie. Von Chemiker W. Friese. (Bibl Techn. 31.) Brosch. M. 5.— (Kr. 6.—), geb. M. 5.40 (Kr. 6.48).

Telegraphie und Telephonie. Grundzüge der Telegraphie und Telephonie. Von Prof. Dr. Johannes Rufsner. Brosch. M. 4.80 (Kr. 5.76), geb. M. 5.25 (Kr. 6.30)

Temperaturmessung. Instrumente zur Messung der Temperatur für technische Zwecke. Von Ingenieur O. Bechstein. Mit 61 Abbildungen. Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Tempern s. Metallbearbeitung.

Textilindustrie. Die Materialien der Textilindustrie. Von Prof. C. Fiedler. (Bibl. Techn. 133) Brosch. ca. M. 3.— (Kr. 3.60), geb. ca. M. 3.40 (Kr. 4.32).

Thomasschlacken s. Hartzerkleinerung.

Tiefbauzeichnen. Tiefbauzeichnen. Vorschule für das Fachzeichnen im Tiefbauwesen. 32 Vorlageblätter für den Unterricht an Baugewerk- und Tiefbauschulen, gewerblichen Fortbildungs-, Fach- und Handwerkerschulen. Entworfen und gezeichnet von Ingenieur Julius Hoch, Oberlehrer an der Baugewerkschule zu Lübeck. 32 Tafeln in Mappe mit einem Vorwort. M. 13.50 (Kr. 16.20).

Tiefbohrtechnik. Tiefbohrtechnik. Von Tiefbohringenieur F. Rost. (Bibl. Techn. 74.) Brosch. M. 1.60 (Kr. 1.92), geb. M. 2.— (Kr. 2.40).

Tischlerei s. Färbe- und Vollendungsarbeiten. — Modelltischlerei.

Der moderne Bau- und Möbelschreiner. Von Direktor E. Klein. (Bibl. Techn. 94.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).

Tonindustrie s. Brennöfen.

Torfgas s. Gasarten, technische.

Torpedowesen s. Sprengstoffe.

Transformatoren s. Elektrische Maschinen. — Umformer.

Transmissionen. Die Transmissionen, ihre Konstruktion, Berechnung, Anlage, Montage und Wartung. Von Ingenieur Wilhelm Greiner. (Bibl. Techn. 68.) Brosch. M. 3.40 (Kr. 4.08), geb. M. 3.80 (Kr. 4.56).

Transporteinrichtungen. Hebemaschinen und Transporteinrichtungen im Fabrikbetriebe und bei Montagen. Von Ing. E. Ehrhardt. (Bibl. Techn. 23.) Mit 194 Abbildungen, 18 Tabellen usw. Brosch. M. 3.60 (Kr. 4.32), geb. M. 4.— (Kr. 4.80).

Treppen. Der Treppenbau. Von Architekt Fritz Schrader. (Bibl. Techn. 46.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2 64).

Turbinen. Die Francis-Turbinen u. die Entwicklung des modernen Turbinenbaues in Deutschland, der Schweiz, Oesterreich-Ungarn, Italien, Frankreich, England, Skandinavien und den Vereinigten Staaten von Amerika. Von Wilhelm Müller, Ingenieur. 2. Auflage. Lex.-8⁰. Mit 339 Abbildungen, Tabellen, Leistungsuntersuchungen und XXIV Tafeln ausgeführter Turbinenanlagen. Geb. M. 24.— (Kr. 28.80).

Wasserkraft. Elementare Einführung in den Bau und die Anwendung der Wasserräder und Turbinen. Von Ingenieur W. Müller. Mit 30 Abbildungen und einer Tafel. Kart. M. 2.80 (Kr. 3.36).

Turngeräte und Turnhallen. Neue Gerätekonstruktionen und Turnhallenanlagen. Von Ingenieur W. Greiner. (Bibl. Techn. 109.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).

Ueberhitzer s. Dampfkessel.

Umformer s. Elektrische Maschinen.

Ruhende Umformer (Transformatoren). Von Dipl.-Ingenieur Victor Bondi. (Bibl. Techn. 40.) Brosch. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. M. 2.40 (Kr. 2.88).

Wirkungsweise, Berechnung und Konstruktion der Transformatoren und Asynchronmotoren. Von Dipl.-Ing. W. Winkelmann. Brosch. M. 4.20 (Kr. 5.04), geb. M. 4.80 (Kr. 5.76).

Unkosten-Kalkulation.

Urheberrecht. Die Gesetze, Verordnungen und Verträge des Deutschen Reiches, betr. den Schutz der gewerblichen, literarischen und künstlerischen Urheberrechte. Vollständige Textausgabe mit ausführlichem Sachregister und verweisenden Anmerkungen. Von Dr. Gustav Rauter. Geb. M. 8.— (Kr. 9.60).

Ventilation s. Lüftung.

Verbrennungskraftmaschinen s. Motorboote.

Die Verbrennungskraftmaschinen in der Praxis. Handbuch für die Anlage, Wartung und den Betrieb der modernen Verbrennungskraftmaschinen. Von Ingenieur H. Neumann. (Bibl. Techn. 9.) Brosch. M. 4.— (Kr. 4 80), geb. M. 4.40 (Kr. 5.28).

Vermessungskunde. Die Vermessungskunde. Ein Taschenbuch für Schule und Praxis. Zweite Auflage. Drittes Tausend. Von Professor Wilhelm Miller. (Bibl. Techn. 12.) Brosch. M. 2.60 (Kr. 3.12), geb. M. 3.— (Kr. 3.60).

Anweisung zur Führung des Feldbuches nebst kurzgefafsten Regeln für den Felddienst beim Feldmessen, Winkelmessen, Kurvenabstecken, Nivellieren, Peilen und Tachymetrieren sowie einer Anleitung zum Gebrauch, zur Prüfung und Berichtigung der erforderlichen Feldmefsinstrumente für die Feldmefsübungen an technischen Lehranstalten und zum Gebrauch für Behörden und praktisch tätige Techniker bearbeitet von Ernst Ziegler, Preufsischer Landmesser u. Kulturingenieur, Oberlehrer am Technikum zu Bremen. Mit 122 Abbildungen. In biegsamem Leinenband M. 3.80 (Kr. 4.56).

Feldbuch für die Feldmefsübungen an technischen Lehranstalten und für die in der Ausbildung begriffenen Techniker zum Feldgebrauch eingerichtet von Ernst Ziegler. Ausgeführte Musterbeispiele für Nivellieren, Winkelmessung und Tachymetermessung. Quadriertes Papier und leere Muster zur Führung des Feldbuchs. 6 Tafeln Signaturen. In biegsamem Leinenband M. 2.20 (Kr. 2.64).

Verwaltung s. Fabrikbetrieb.

Vorwärmer s. Dampfkessel.

Wagen s. Automobile. — Eisenbahnwagen.

Wärmeschutz. Wärme- und Kälteschutz. Von Ing. Ph. Michel. (Bibl. Techn. 22.) Brosch. M. 1.50 (Kr. 1.80), geb. M. 1.90 (Kr. 2.04).

Warmwassererzeuger s. Dampfkessel.

Wäscherei. Die Wäscherei im Klein-, Neben- und Grofsbetrieb unter Berücksichtigung der Chemisch-Wäscherei und -Reinigung, der Fleckenreinigungskunde usw. Von Gustav Vogt. (Bibl. Techn. 25.) Brosch. M. 2.— (Kr. 2.40), geb. M. 2.40 (Kr. 2.88).

Wasser und Wasserversorgung s. Hydrographie. — Hydrometrie.

Die Untersuchung und Verbesserung des Wassers für alle Zwecke seiner Verwendung. Von Zivilingenieur Walter Rottmann. (Bibl. Techn. 67.) Brosch. M. 2.20 (Kr. 2.64), geb. M. 2.60 (Kr. 3.12).

Die Wasserverhältnisse im Gebirge, deren Verbesserung und wirtschaftliche Ausnutzung. Von O. Intze, Geh. Reg.-Rat, Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen. Sonderabdruck aus der Zeitschr. für Architektur u. Ingenieurwesen. Brosch. M. 2.— (Kr. 2.40).

Wasser und Wasserversorgung.

Wasser- und Gasanlagen. Handbuch der Wasserbeschaffung, Bewässerung, Entwässerung und Gasbeleuchtung. Von Ingenieur Otto Geifsler. Mit 159 Abbildungen. Brosch. M. 6.60 (Kr. 7.92), geb. M. 7.50 (Kr. 9.—).

Wassergas s. Gasarten, technische.

Wasserkraft. Wasserkraft. Elementare Einführung in den Bau und die Anwendung der Wasserräder und Turbinen. Von Ingenieur W. Müller. Mit 30 Abbild. und einer Tafel. Kart. M. 2.80 (Kr. 3,36).

Wassermessung s. Hydrometrie.

Werkstattbetrieb.

Werkzeugmaschinen. Die Werkzeugmaschinen. Von Dipl.-Ing. Ernst Preger. (Bibl. Techn. 64.) Brosch. M. 2.80 (Kr. 3.36), geb. M. 3.20 (Kr. 3.84).

Werkzeugmachen. Die Schule des Werkzeugmachers und das Härten des Stahles. Von Ingenieur Fritz Schön. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage. (Bibl. Techn. 49.) Brosch. M. 1.90 (Kr. 2.28), geb. M. 2.30 (Kr. 2.76).

Wetterwirtschaft. Die Wetterwirtschaft im Bergwerksbetriebe. Von Betriebsinspektor B. Stegmann. (Bibl. Techn. 80.) Brosch. M. 3.60 (Kr. 4.32), geb. M. 4.— (Kr. 4.80).

Die chemische Untersuchung der Wettergase. Von Wettersteiger J. K. R. Penkert. (Bibl. Techn. 22.) Brosch. M. 1.20 (Kr. 1.44), geb. M. 1.60 (Kr. 1.92).

Zeichenpapier s. Skizzenpapier.

Zeichnen s. Tiefbauzeichnen.

Zellulose s. Hartzerkleinerung.

Zement s. Brennöfen. — Hartzerkleinerung.

Zeugdruck. Praktischer Führer durch den Zeugdruck. I. Von Chemiker-Kolorist A. Axmacher. (Bibl. Techn. 95.) Brosch. M. 1.80 (Kr. 2.16), geb. M. 2.20 (Kr. 2.64).

Dasselbe. II. (Bibl. Techn. 96.) Brosch. M. 3.80 (Kr. 4.56), geb. M. 4.20 (Kr. 5.04).

Zimmerer s. Meisterprüfungen.

Zink. Zinkgewinnung. Von Gustav Stolzenwald, Hütteningenieur. (Bibl. Techn. 41.) Brosch. M. 1.40 (Kr. 1.68), geb. M. 1.80 (Kr. 2.16).

Zucker. Zuckerfabrikation. Von Professor Dr. G. Baumert. Brosch. M. —.80 (Kr. —.96), geb. M. 1.10 (Kr. 1.32).

Für Österreich ist M. 1.— = Kr. 1.20.

Bücherzettel

(wird im offenen Kuvert von der Post im Inland für 3 Pf. (3 h.) befördert. Kuvert muß die Aufschrift „Bücherzettel“ tragen).

Unterzeichneter bestellt hiermit bei der Buchhandlung

....

....

aus dem Verlage von DR. MAX JÄNECKE, HANNOVER

Gratis: *1 Verlagsverzeichnis jeweils bei Erscheinen*

ferner:

.... *Exempl.* ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

.... „ ....

(Bei gleichzeitigem Bezug von mindestens 10 Exemplaren desselben Werkes werden entsprechende Ermäßigungen gewährt.)

Ort und Datum: *Name und Stand:*

....

Piererische Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

Date Due
